

Eine elektronenspektroskopische
Deutung der Konformation
dimerer Porphine

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DES FACHBEREICHES CHEMIE

DER FREIEN UNIVERSITÄT BERLIN

VORGELEGT VON

Bernd Frhr. von Maltzan

SCHLOSS GRUBENHAGEN

1903



Druck:
Kopie Print
Unter den Eichen 57
1000 Berlin 45 - Lichterfelde-W.
Telefon 030/8 31 24 82

Eine elektronenspektroskopische
Deutung der Konformation
dimerer Porphine

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DES FACHBEREICHS CHEMIE

DER FREIEN UNIVERSITÄT BERLIN

VORGELEGT VON

Bernd Frhr. von Maltzan

SCHLOSS GRUBENHAGEN

1. Gutachter: Prof. Dr. D. Wöhrle

2. Gutachter: Prof. Dr. R. Reich

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juni 1984

INHALT

A	Begründung für die Arbeit	1
B	Eine Überprüfung der Anwendbarkeit des Modells der Wechselwirkung ausgedehnter Dipole mit Hilfe dimerer Anthracenderivate	4
	Zusammenfassung	4
	Literaturverzeichnis	42
C	Eine elektronenspektroskopische Deutung der Konformation dimerer Porphinderivate mit Hilfe des Modells der Wechselwirkung ausgedehnter Dipole	45
	Zusammenfassung	45
	Spektroskopische Beobachtungen	47
	Deutung der Spektren	56
	Vierwertiges Kation des meso- β' -methylenverbrückten Dimeren (<u>2</u>)	73
	Vierwertige Kationen der β - β' -methylenverbrückten Dimeren (<u>3</u>)	85
	Dimere di-Nickelkomplexe der Struktur <u>2</u> und <u>3</u>	100
	Dimere mono-Nickelkomplexe <u>3c</u> , <u>3f</u> und <u>3i</u>	113
	Anwendung des Modells auf in der Literatur beschriebene dimere Porphine	117
	Experimenteller Teil und Anhang	138
	Literaturverzeichnis	144
D	Zusammenfassung und Ausblick	150



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Um die hier diskutierten sterischen Probleme zu verdeutlichen, mußten räumliche Darstellungen angewandt werden. Nur so — oder mit Hilfe von Kalottenmodellen — ist es möglich, die erwähnten speziellen Konformationen zu erfassen. Es empfiehlt sich deshalb, mit Hilfe eines Stereoskops z.B. am Stereobild Abb. 10 (S. 78) so lange zu üben, bis ein echter räumlicher Eindruck entsteht.

BEGRÜNDUNG FÜR DIE ARBEIT

Es ist trivial im Zeitalter der „Energieverknappung“ auf die Bedeutung der Photosynthese hinzuweisen, des einzigen Systems, das die Energie des Sonnenlichtes in energiereiche hochwertige Biomasse umwandelt. Deshalb ist es vernünftig, diesen wesentlichen natürlichen Prozeß zu verstehen, wozu Modellreaktionen einen besonderen Beitrag liefern können.

Es ist durch umfangreiche Untersuchungen der Photosynthese gezeigt worden, daß in einem Primärprozeß die Lichtenergie zur Ladungstrennung und daran gekoppelte Redoxreaktionen schließlich zur Bildung von Adenosintriphosphat (ATP) und NADPH führt, die im sogenannten „ Calvin-Zyklus “ wieder zur Reduktion von Kohlendioxid und dem Aufbau von Kohlehydraten verbraucht werden.¹⁾

Einer der wesentlichen Schritte der Photosynthese, die Absorption von Lichtquanten, erfolgt in einer „photosynthetischen Einheit“, in der Antennenpigmente mit einem Reaktionszentrum (RC) zusammenwirken. Die Bildung dieser molekularen Einheit, die bei Purpurbakterien zwischen 5 bis 10 und bei höheren Pflanzen über 1000 Chlorophyllmoleküle pro Reaktionszentrum enthält, war eine wichtige Stufe in der Evolution der Photosynthese. Dabei fällt den Antennenpigmenten die Aufgabe zu, die Lichtenergie möglichst effektiv zu sammeln und an das Reaktionszentrum abzugeben. In jenem, einem Molekülgitter zu vergleichendem System, wandert über einen Exzitonentransfermechanismus die so gespeicherte Anregungsenergie, „hin und her“, um schließlich, wie durch einen Abfluß, ins Reaktionszentrum abgeleitet zu werden, in dem dann daraus die Ladungstrennung erfolgt.

Über den strukturellen Aufbau dieser Einheit ist bisher wenig bekannt.¹⁾ So wird für das Reaktionszentrum (RC) ein versetzt-sandwichartiges dimeres Chlorophyllaggregat angenommen. Dagegen zeigt die bisher einzig existierende (Abb. 1) Kristallstrukturanalyse eines Bacteriochlorophylla - Protein - Komplexes keine derartige dimere Struktureinheit.²⁾ Vielmehr ist deutlich zu erkennen, daß die darin befindlichen sieben Chlorophylleinheiten, die einen Abstand von etwa $12 \text{ \AA}$ aufweisen, weder eine parallele noch sonstwie symmetrische Anordnung aufweisen. Ein Hinweis für eine Überlappung von p-Orbitalen benachbarter Chlorophyllmoleküle

war nicht zu beobachten. Allerdings zeigten elektronenspektroskopische Untersuchungen, daß eine starke Exzitonenkopplung zwischen den sieben Chromophoren existiert, so daß sie sich in ihren elektronenspektroskopischen Eigenschaften wie eine Einheit verhielten ²⁾. Dies bedeutet, daß aufgrund des geringen Abstandes und der damit verbundenen starken Kopplung die Anregungsenergie nicht einem einzelnen Molekül sondern dem gesamten Verband zuzuschreiben ist, d. h. es handelte sich um „delokalisierte Exzitonen“ ¹⁾.

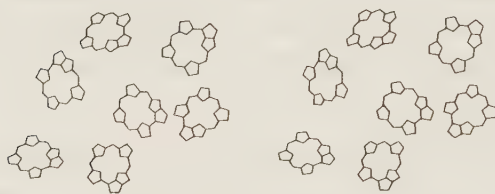


Abb. 1 Stereoskopische Ansicht der kristallstrukturanalytisch gefundenen Anordnung der sieben Bacteriochlorophyll a - Einheiten innerhalb eines Bchl-a-Protein-Komplexes ²⁾.

Deshalb ist es sinnvoll, für Untersuchungen über Probleme der Photosynthese, speziell im Bereich der „photosynthetischen Einheit“ aus Antennenpigmenten und Reaktionszentrum, möglichst eng miteinander verbundene Porphine zu synthetisieren. Die vorliegende Arbeit basiert auf der Herstellung solcher Porphine, worüber an anderer Stelle berichtet wurde ^{23,33)}. In diesem Zusammenhang wurden unter anderem methylenverbrückte dimere Porphine synthetisiert, deren einzelne Komponenten im wesentlichen identisch waren. Es unterschied sich aber die Verknüpfungsposition: während die eine Art diese Brücke zwischen der meso-Position des einen und der β -Position des anderen Ringes enthielt, war die andere Art nur zwischen den β -Positionen über die Methylengruppe verbunden. Diese beiden dimeren Typen waren aufgrund des niedrig substituierten meso-Tetramethylporphins und dessen Reaktivität möglich.

Die sonst für Porphine im Elektronenspektrum zu beobachtende typische sehr intensive sogenannte Soretbande zeigte für diese Dimeren eine signifikante Aufspaltung. Für cyclophanartig verbrückte Porphine war bisher lediglich eine deutliche hypsochrome Verschiebung beobachtet worden.¹⁰⁻¹⁴⁾ Zwei vierwertige Kationen dimerer Etioporphyrine, von denen das eine direkt β - β' , das andere ebenfalls über eine Methylenbrücke β - β' verbunden war, zeigten ebenso eine Aufspaltung der Soretbande.³⁰⁾ Sowohl in diesem Fall, wie in den anderen Beispielen wurde zwar mehrfach auf die wesentliche Bedeutung der Konformation bzw. der Position beider Porphinchromophore auf die Art und Weise der Aufspaltung hingewiesen, eine genaue Interpretation wurde aber bisher nicht gegeben. Dies zwang zu einer notwendigen Interpretation. Auch schon deshalb, da einerseits auf Grund der Substituenten die konformativen Möglichkeiten dieser methylenverbrückten diphenyl- und triphenylmethananalogen Porphindimere stark eingeschränkt waren, wie man leicht an Kalottenmodellen erkennen konnte. Andererseits war auch auf Grund ^1H -NMR-spektroskopischer Untersuchungen eine Aussage über die Konformation gemacht worden.^{23,33)} Somit war hier eine günstige Gelegenheit gegeben, eine direkte Abhängigkeit von konformativ bedingter Wechselwirkung der Chromophoren und beobachteter Aufspaltung der Soretbande zu untersuchen.

EINE ÜBERPRÜFUNG DER ANWENDBARKEIT DES MODELLS DER WECHSELWIRKUNG AUSGEDEHNTER DIPOLE MIT HILFE DIMERER ANTHRACENDERIVATE

Zusammenfassung

Es kann gezeigt werden, daß die elektronenspektroskopisch zu beobachtenden Veränderungen des erlaubten 1B_g -Überganges des Anthracens, die durch starke Exzitonenkopplung in dimeren kovalent verbundenen und aggregierten Systemen dieses Chromophors erfolgen, durch das einfache zu handhabende Modell der Wechselwirkung ausgedehnter Dipole erklärt werden kann. Es wird eine gute Übereinstimmung von berechneter mit experimentell beobachteter Verschiebung gefunden. Es ist möglich die energetisch günstige Konformation der gewählten Beispiele durch dieses Modell zu bestimmen. Dies wird durch zusätzliche Konformations-Energie-Berechnungen bestätigt. So ist es möglich, eine Interpretation des Absorptionsspektrums des 9,9'-Dianthryl-disulfids 9 als Folge der energetisch günstigen Konformation und der daraus folgenden Elektronenwechselwirkung zu geben.

Werden identische Farbstoffchromophore kovalent verbunden, so kommt es im angeregten Zustand auf Grund einer Elektronenkopplung zu einer Wechselwirkung zwischen den Einzelchromophoren, die oft zu deutlichen Bandenverschiebungen und Intensitätsveränderungen bzw. Aufspaltungen einzelner Banden führt¹⁾. Da diese Veränderungen im UV/Vis-Absorptionsspektrum eine Folge der Orientierung der individuellen Chromophore bzw. der für die Anregung verantwortlichen Übergangsmomente zueinander ist, ergibt sich somit durch Untersuchung der Spektren solcher kovalent verbundener und aggregierter Farbstoffmoleküle die Möglichkeit, Rückschlüsse auf die Stellung der Chromophore zueinander zu machen²⁾.

Zwar gibt es einige Verfahren zur Auswertung solcher Spektren, aber entweder sind diese nur qualitativ ³⁾ oder die quantenchemischen Rechnungen sind auf Grund ihres Umfanges ^{4a)} nur schwierig nachzuvollziehen bzw. wie im Falle der dimeren Porphine kaum noch durchführbar ^{4b)}. Deshalb ist es gerechtfertigt, nach einfacheren Modellen zu suchen, auch wenn diese auf semiempirischen halbquantitativen Methoden beruhen.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Lichtabsorption von Farbstoffaggregaten in monomolekularen Schichtsystemen wurde von Czikkely, Försterling und Kuhn ein einfaches Modell für die Berechnung der Wechselwirkungsenergie zwischen aggregierten Chromophoren angegeben, das in guter Übereinstimmung mit quantenchemischen Rechnungen und experimentellen Befunden stand ^{5.)} In diesem wird das Modell gekoppelter Exzitonen, in dem der Anregungszustand über die dicht beieinander liegenden aggregierten bzw. kovalent verbundenen Chromophore delokalisiert ist, ³⁾ durch analoge Betrachtungen gekoppelter Oszillatoren erklärt. Es wurde daraus die Anordnung von Farbstoffmolekülaggregaten in monomolekularen Schichten abgeleitet ⁶⁾. Eine weitere Überprüfung dieses Modells erfolgte bisher nicht.

Da die elektronischen Wechselwirkungen in aggregierten Farbstoffchromophoren keinen prinzipiellen Unterschied zu kovalent verbundenen Chromophoren aufweisen sollten, wird dieses Modell der Wechselwirkung ausgedehnter Dipole auch direkt auf solche Farbstoffdimere übertragbar sein. Bevor dies jedoch auf die hier zu untersuchenden Porphine angewandt wird, sollte die Aussagekraft des Modells zuerst an „einfacheren“ Chromophorsystemen überprüft werden. Denn bei den Porphinen werden der Soretbande zwei entartete Elektronenübergänge zugeordnet, deren Übergangsmomente senkrecht zueinander stehen und deren Lage in der Molekülebene nicht bestimmt ist, wodurch eine „kompliziertere“ Wechselwirkung eintritt, wie weiter unten noch genauer ausgeführt wird. Mit Hilfe kovalent verbundener Chromophore, deren Konformation mehr oder weniger exakt bekannt ist, sollte es also auch umgekehrt möglich sein, dieses Modell der Wechselwirkung ausgedehnter Dipole zu überprüfen. Somit würde ein einfach zu handhabendes Verfahren zur semiquantitativen Interpretation und Berechnung der Konformation kovalent verbundener Farbstoffmoleküle mit Hilfe der Elektronenspektren vorliegen.

Nach diesem Modell ist die Anregungsenergie eines Dimeren ΔE_{D_i}

$$\Delta E_{D_i} \approx \Delta E_{\mu_0} \pm 2J_{1,2} \quad (1)$$

(ΔE_{μ_0} ist die Anregungsenergie des Monomeren, $J_{1,2}$ die Wechselwirkungsenergie zwischen den Elektronen der miteinander verbundenen Chromophore).

Der numerische Wert von $J_{1,2}$ ergibt sich zu

$$J_{1,2} = \frac{\epsilon^2}{D} \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} - \frac{1}{a_3} - \frac{1}{a_4} \right) \quad (2)$$

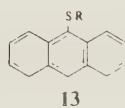
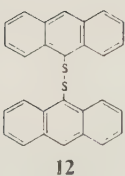
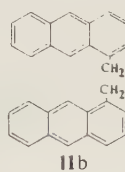
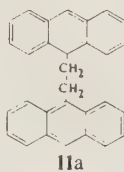
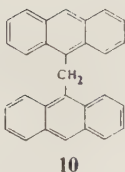
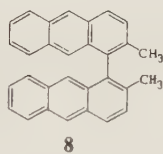
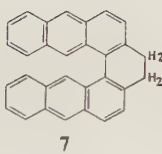
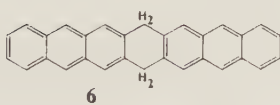
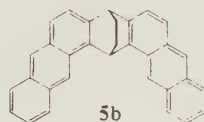
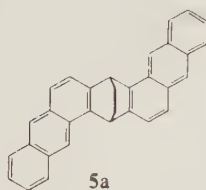
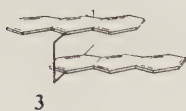
wobei die beiden Farbstoffmoleküle durch zwei Dipole der Länge l und der Ladung $+\epsilon$ und $-\epsilon$ ersetzt werden. Und zwar ist die Ladung ϵ und die Länge l des Dipols mit dem Übergangsmoment M über $\epsilon \cdot l = M$ verbunden.



Danach ist die Wechselwirkungsenergie also nur noch eine Funktion der Abstände a_1 , a_2 , a_3 und a_4 , wenn $\frac{\epsilon^2}{D}$ bekannt ist. Da in diesem Ausdruck die Wechselwirkung der π -Anregungselektronen mit den sie umgebenden σ -Elektronen des Molekülgerüsts und des Lösungsmittels enthalten ist, sowie die unbekannte Ladung ϵ , wird der Ausdruck $\frac{\epsilon^2}{D}$ zur Vereinfachung direkt aus einer möglichst exakt bekannten Anordnung eines dimeren Chromophoren und der elektronenspektroskopisch gemessenen Anregungsenergie ΔE_{D_i} und ΔE_{μ_0} bestimmt:

$$\frac{\epsilon^2}{D} = \frac{\pm J_{1,2}}{\left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} - \frac{1}{a_3} - \frac{1}{a_4} \right)} \quad (3)$$

Als Beispiele für die Überprüfung dieses Modells wurden die literaturbekannten Anthracenderivate 1 - 13 verwendet. Diese haben den Vorteil, daß Anthracen einen intensiven Elektronenübergang bei ca. 252 nm aufweist, der nicht mit anderen Anregungsbanden vermischt ist. Weiterhin ist die Lage des dazugehörigen Übergangsmomentes längs der Molekülachse bestimmt worden ⁷⁾. Die cyclophanartigen Derivate 2 - 4 wurden in diese Untersuchung mit einbezogen, da besonders bei 2 - 4 eine starke Überlappung der π -Elektronenwolken der übereinanderliegenden Chromophore angenommen wird, die zu einer weiteren Wechselwirkung führen sollten ⁸⁾. An diesen Verbindungen ist gleichzeitig auch die Grenze der Anwendbarkeit dieses Modells zu zeigen.



Das anti-[2,2](1,4)-Anthracenophan 1 wurde zur Berechnung von $\frac{\epsilon^2}{D}$ herangezogen, da einerseits hierbei die Überlappung der π -Elektronenwolken am geringsten ist, andererseits aber die Geometrie der beiden Anthraceneinheiten zueinander stark fixiert ist, wodurch die Lage der beiden benachbarten Dipole verhältnismäßig genau bestimmt werden kann. Das [2,2](9,10)-Anthracenophan 4 wurde für diese Zwecke nicht herangezogen. Wie die Kristallstrukturanalyse von 4 zeigt ^{9a)}, sind die beiden Anthraceneinheiten nicht mehr eben, sondern als Folge der Abstoßung der π -Elektronen an der Brücke stark gewinkelt. Dies sollte einerseits zu einer Störung der Konjugation der π -Elektronen führen. Andererseits sollte auf Grund des geringen Abstandes der beiden Anthraceneinheiten in den Positionen 9 und 10 von nur 2.77 Å eine Überlappung der p-Orbitale und somit eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden erfolgen ⁸⁾. Somit ist eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieses Modells nicht mehr gegeben, daß nämlich die einzelne Chromophorkomponente im Dimeren in seiner Individualität ungestört erhalten bleibt. Ähnliche Bedingungen liegen auch bei den Anthracenophanen 2 und 3 vor. Ein weiterer Vorteil für das anti-Isomere 1 ist darin zu sehen, daß es offensichtlich kein Excimer bildet, da das Fluoreszenzspektrum Schwingungsstruktur zeigt im Gegensatz zur strukturlosen Excimerfluoreszenz ¹⁰⁾. Dies zeigt, daß die Überlappung der π -Elektronen sehr gering ist. Allerdings sind sicherlich auch hier die endständigen cyclophanverknüpften Ringeinheiten wie im Cyclophan selbst nicht eben sondern durch die kurzen Brücken abgewinkelt. Nach einem Dreiding-Modell ergibt sich somit die in Abbildung 1 dargestellte Form.

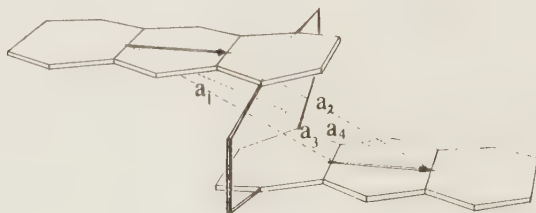


Abb. 1 Die Struktur des Anthracenophan 1 mit der Lage der ausgedehnten Dipole, die als Grundlage der Berechnung von $\frac{\epsilon^2}{D}$ diente.

Für die hier durchgeführten Berechnungen wird die Anthraceneinheit in dem anti-Isomer 1 als isolierte und ungestörte Komponente des Chromophors angesehen. Für den erlaubten Übergang des Anthracens bei 252nm konnte gezeigt werden, daß das elektrische Übergangsmoment M in der Längsachse des Chromophors liegt. Die Größe des Momentes M errechnet sich nach $M = e_0 \cdot r$ (Elementarladung $e_0 = 4,803 \cdot 10^{-10}$ el.stat. CGS und die Länge $r = 1,915 \text{ \AA}^{11)}$ zu $M = 9,2$ Debye.

Zur Bestimmung von $\frac{\epsilon^2}{D}$ ist die Länge l des ausgedehnten Dipols erforderlich. Aus Abbildung 1 ergibt sich folgende geometrische Beziehung zwischen den Abständen a_1, a_2, a_3 und a_4 , der Länge l des ausgedehnten Dipols sowie des Abstandes y und der seitlichen Verschiebung x der beiden Anthracenchromophore:



Danach ist

$$a_1 = a_2 = \sqrt{x^2 + y^2}$$

$$a_3 = \sqrt{y^2 + (x+1)^2} \quad \text{und} \quad a_4 = \sqrt{y^2 + (x-1)^2}$$

Damit ergibt sich für Gleichung (2) unter Berücksichtigung von $M = \epsilon \cdot l$

$$J_{1,2} = \frac{M^2}{l^2 \cdot D} \left(\frac{2}{\sqrt{x^2 + y^2}} - \frac{1}{\sqrt{y^2 + (x+1)^2}} - \frac{1}{\sqrt{y^2 + (x-1)^2}} \right) \quad (4)$$

Da Gleichung (4) beim Auflösen nach l eine Gleichung 8-ten Grades ergibt und auch die Werte für x und y nur aus den Kristallstrukturdaten der Anthracenophane 4^{9a)} und 2^{9b)} sowie des 2.2-Paracyclophans^{9c)} abgeschätzt werden können, wurde durch Variieren von l, x und y der Wert von $J_{1,2}$ an den experimentell erhaltenen Wert von $J_{1,2} = -0,279 \cdot 10^{-12}$ erg anzupassen versucht (siehe Anhang, Anpassungsversuche 1 - 3). Alle Versuche ergaben allerdings die beste Übereinstimmung zwischen experimentell beobachtetem $J_{1,2}$ und nach Gleichung (4) berechnetem

$J_{1,2}$, wenn die Länge l des ausgedehnten Dipols sich der Länge r des Übergangsmomentes M ($M = e_0 \cdot r$) näherte. In dem hierfür verwendeten Modell lagen die beiden Anthraceneinheiten geradlinig hintereinander (Abb. 1). Nimmt man eine leicht verdrehte Anordnung an, wie sie für das 2,2-Paracyclophan im Kristall gefunden wird^{9c)} und wie sie auch in Lösung vorliegen sollte — wodurch die Wechselwirkungsenergie sowohl der dann mehr auf Lücke stehenden H-Atome an der $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Brücke, wie auch der p -Elektronen günstiger wird — so ergibt sich für die Länge l kein günstigerer Wert:

$l = 2.4 \text{ \AA}$	$J_{1,2} = -0.1961 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$
3.0	- 0.1903
4.0	- 0.1781
4.9	- 0.1308



Auch hier ist wieder die Angleichung des ausgedehnten Dipols an die Länge r des Übergangsmomentes M zu beobachten, je besser die Übereinstimmung des errechneten $J_{1,2}$ mit dem experimentellen $J_{1,2}$.

Will man eine Länge l des ausgedehnten Dipols erhalten, die eher der Längsausdehnung des Chromophors entspricht und die auch von anderen Autoren vorgeschlagen wird¹²⁾, also etwa $5 \text{ \AA}$, dann ist dies nur möglich, wenn der experimentell erhaltene Wert von $J_{1,2}$ zwischen $-0.13 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$ ($l = 4.9 \text{ \AA}$) und $-0.18 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$ ($l = 4.0 \text{ \AA}$) läge und nicht bei $J_{1,2} = -0.279 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$.

Nun hängt die Bestimmung von $J_{1,2}$ aus der Differenz von λ_{mono} und λ_{dimer} nach

$$J_{1,2} = \frac{1}{2} \cdot h \cdot c \left(\frac{1}{\lambda_{\text{dimer}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{mono}}} \right)$$

empfindlich von der Genauigkeit von λ_{mono} ab. λ_{mono} ist nur aus vergleichbaren monomeren Anthracenderivaten, wie 1,4-Dimethyl- bzw. 1,4-Diethylantracen zu erhalten, also bei $\lambda_{\text{mono}} = 259 \text{ nm}$ ¹³⁾. λ_{dimer} wurde im gleichen Lösungsmittel mit 279.3 nm bestimmt¹³⁾, woraus sich $J_{1,2} = -0.279 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$ errechnet. Mit einem Fehler von nur 1 nm ($\lambda_{\text{dimer}} = 278 \text{ nm}$) ergibt sich immer noch ein Wert von $J_{1,2} = -0.233 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$. Erst wenn $\lambda_{\text{mono}} = 260 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{dimer}} = 274 \text{ nm}$ ist, ergibt sich $J_{1,2} = -0.195 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$, woraus sich eine Länge l des ausgedehnten Dipols $\sim 4.0 \text{ \AA}$ ableiten ließe.

Dies würde bedeuten, daß sich die beobachtete Bandenverschiebung dieses Anthracenophans aus mehreren Beiträgen zusammensetzt: nämlich einem, der nur durch die reine Excitonenkopplung erklärt wird; einem zweiten, der eine mögliche π - π -Elektronenwechselwirkung der sich direkt berührenden Elektronenwolken in der verbrückten Paracyclophaneinheit; und ein weiterer, der sich aus der gegenüber dem isolierten Monomeren veränderten näheren Umgebung bzw. Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel und auch mit dem direkt verbundenen benachbarten zweiten Chromophor auf Grund von Dispersionskräften ergibt. Die letzten beiden Beiträge sollten zu einer zusätzlichen bathochromen Verschiebung von λ_{dimer} führen, die durchaus in der Größenordnung von 3 nm liegen könnte, bedenkt man, daß auch eine Verschiebung der Absorptionsbanden des Anthracens in dieser Größenordnung zu beobachten ist, ersetzt man das Lösungsmittel n-Hexan durch Benzol ⁽¹⁴⁾, d.h. die Dielektrizitätskonstante D der näheren Umgebung des Chromophors wird erhöht.

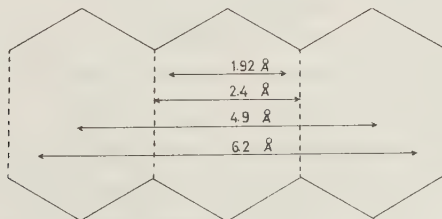
Da die Bestimmung der Länge l des ausgedehnten Dipols auf Schwierigkeiten stößt, die auch aus der speziellen Anordnung der beiden Anthracenchromophore bzw. der Position der beiden Dipole in diesem anti-Anthracenophan 1 resultiert, wurden zur Probe verschiedene Längen des ausgedehnten Dipole als Grundlage der Berechnungen von λ_{dimer} angenommen. Auf diese Weise sollte ein Überblick darüber erhalten werden, wie diese Dipollängen die berechneten Werte beeinflussen. Es wurden folgende Längen l zugrunde gelegt:

mit $l_1 = 1.92 \text{ \AA}$ entspricht diese der Länge r des Übergangsmomentes M,

$l_2 = 2.4 \text{ \AA}$ errechnet sich durch Probieren an Hand des Molekülmodells,

mit $l_3 = 4.9 \text{ \AA}$ reicht der ausgedehnte Dipol etwa von Mittelpunkt zu Mittelpunkt der außen liegenden Ringe des Anthracens,

mit $l_4 = 6.2 \text{ \AA}$ werden die außen liegenden π -Elektronen noch mehr berücksichtigt:



Mit diesen vier verschiedenen Längen $l_1 - l_4$ wurden die jeweiligen $\frac{\epsilon^2}{D}$ - Werte aus dem experimentellen $J_{1,2}$ -Wert des Anthracenophans 1 bestimmt. Für l_1 wurde $\lambda_{\text{mono}} = 260 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{dimer}} = 279 \text{ nm}$ zugrundegelegt, womit sich $J_{1,2} = -0,26 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$ ergibt; als Modell wurde eine geradlinige Anordnung der beiden Anthraceneinheiten wie in Abbildung 1 verwendet. Für die Länge l_1 ergab sich so $\frac{\epsilon^2}{D} = 6,92 \cdot 10^{-20} \text{ erg} \cdot \text{cm}$. Für die Bestimmung des $\frac{\epsilon^2}{D}$ - Wertes der Längen l_2 , l_3 und l_4 wurde die oben erwähnte Konformation mit den verdrehten $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ Brücken angenommen, die der Kristallstruktur des [2,2]-Paracyclophans^{9c)} gleich. Nach Gleichung (3) errechnete sich für die „in-Phase“-Anordnung für $l_2 = 2,4 \text{ \AA}$ $\frac{\epsilon^2}{D} = 7,20 \cdot 10^{-20} \text{ erg} \cdot \text{cm}$, für $l_3 = 4,9 \text{ \AA}$ $\frac{\epsilon^2}{D} = 1,99 \cdot 10^{-20}$ und für $l_4 = 6,2 \text{ \AA}$ $\frac{\epsilon^2}{D} = 2,18 \cdot 10^{-20} \text{ erg} \cdot \text{cm}$.

Mit Kenntnis der Größe $\frac{\epsilon^2}{D}$ lässt sich, setzt man (2) in (1) ein, nach

$$\frac{1}{\lambda_{\text{Dimer}}} = \frac{\pm 2}{h \cdot c} \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} - \frac{1}{a_3} - \frac{1}{a_4} \right) + \frac{1}{\lambda_{\text{Mono}}} \quad (5)$$

(h = Plancksches Wirkungsquantum $= 6,625 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$; c = Lichtgeschw. $= 2,99792 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$) die Verschiebung der Absorptionsbanden der Dimere in Abhängigkeit der Position der beiden Dipole nach dem für Farbstoffaggregate herangezogenen Methode berechnen. In Tabelle 1 sind die so berechneten Bandenverschiebungen mit den experimentell gefundenen Werten angegeben. Wie man sofort erkennen kann, ist die Übereinstimmung bis auf das Anthracenophan 4 recht gut. Im Folgenden sei auf die einzelnen Beispiele noch genauer eingegangen.

anti - [2,2] (1,4) Anthracenophan (1) :

Im Spektrum von 1 wird eine breite Bande mit zwei Absorptionsmaxima bei 242 nm (41300 cm^{-1}) und 249 nm (40100 cm^{-1}) und eine zweite intensivere bei $279,3 \text{ nm}$ (35800 cm^{-1}) beobachtet¹³⁾. Letztere diente, wie oben schon erwähnt, zur Bestimmung von $\frac{\epsilon^2}{D}$ und entsprach der „in-Phase“-Anordnung der Dipole wie sie in Abbildung 1 dargestellt ist. Für die „gegen-Phase“-Anordnung der Dipole in der Konformation wird ein Übergang bei 243 nm errechnet, dessen Gesamtdipolmoment allerdings Null ist. Dieser stimmt auffallend gut mit dem beobachteten Wert von 242 nm überein, weshalb diese Anregung der „gegen-Phase“-Anordnung zugeordnet werden sollte. Erklärlich wird dies dadurch, daß für die Anthraceneinheiten keine ekliptische sondern eine leicht verdrehte Anordnung existieren sollte, wie man es bei 2,2-Paracyclophanen kristallstrukturanalytisch findet^{9c)}.

Tabelle 1a, Vergleich der experimentellen mit den berechneten Absorptionsbanden des 1B_g -Überganges für in der Literatur beschriebene dimere Anthracenderivate (Erklärung s. Text)

Vtblg.	exp.	$\Delta\nu$, cm^{-1}	I_1	$\Delta\nu$	I_2	$\Delta\nu$	I_3	$\Delta\nu$	I_4	$\Delta\nu$	Lit.
1 ^b	35800 40100 41300	1300 5300	35840 41150	5310	35730 41500	5770	35800 41420	5620	35800 41420	5620	13
2	33000 (37500) 40650	7650	33300 43670	10370	32850 44375	11530	34070 43150	9080	31735 43480	13750	
3	36100 39000	2900			38560 34670	110	37110 40080	2910	35870 41450	5480	
			30990 40230	3240	36880 40340	3160	38640 38580	60	39565 37650	1915	
4	34000 36000 39000	5000 3000	33300 43670	10370	31555 45065	11110	34900 42300	7400	33590 43630	10040	
5a	37425 40050	2625	37810 39090	1280	37580 39640	2060	37640 39580	1910	37240 39990	2740	21
5b	?		37450 39090	1920	37100 40120	3020	37050 40170	3120	36080 41140	5060	
6	--- ---		39120 37790	1330	37550 39670	2120	37310 39910	2600	35820 41400	5580	22
			39140 37780	1360	37390 39830	2410	37020 40200	3180	35390 41830	6440	
7	37590 40600	3010	Φ 50°		36650 41320	1610	37170 40830	3660	36550 41450	4900	12
			60°		37000 41000	1000	37400 40600	3200	36900 41100	1200	
			70°		37350 40650	3300	37600 40400	2800	37180 40820	3640	
8	38500 39900	1400	Φ 90°		38000 40400	2400	37500 39500	2000	37900 40500	2600	23
			100°		38100 40300	2200	38150 39850	1700	37500 39500	2000	
			110°		37500 39500	2000	38250 39750	1500	38150 39850	1700	
9	39300				keine Kopplung bei ∞ - 90°						24
10	38400 39370	910	a 35830 41390	5560	35190 42030	6840	36300 40920	1620	35670 41550	5880	25
			b 38020 (Abb. 7)	1180	38070 39150	1080	38520 38700	180	38060 39140	1060	
11a	39140 40350	1210	siehe Tabelle 2								29
12	38462 39526	1064	siehe Tabelle 2								35

$I_1 = 1,92 \text{ Å}$, $I_2 = 2,1 \text{ Å}$, $I_3 = 4,9 \text{ Å}$, $I_4 = 6,2 \text{ Å}$

1) diente zur Bestimmung von $\frac{k^2}{h}$.

Tabelle 1b. Lage der Absorptionsbanden des 1B_u -Überganges der für die Bestimmung von ΔE_{gem} herangezogenen monomeren Anthracen-derivate, die den Dimeren entsprechen.

		nm	ϵ	Lit.
Anthracen	in Ethanol:	252	(204 000)	11a)
	in n-Hexan:	246	(112 000)	39)
9-Methylantracen	in Ethanol:	253 sh	(91 200)	38)
	in n-Heptan:	249 sh	(94 000)	39)
9,10-Dimethylantracen	in n-Heptan:	252 sh	(82 000)	39)
9-Ethylantracen	in Ethanol:	249 sh	(100 000)	38)

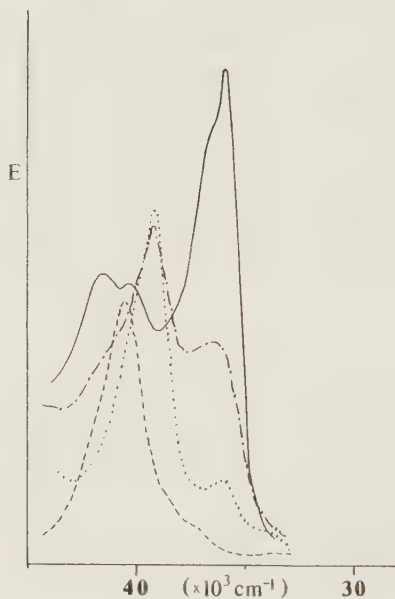


Fig. 1. Absorptionsspektren der Anthracenophane **1** (—), **2** (----), **3** (- - -) und **4** (.....) im Bereich von 260 nm (in Methyltetrahydrofuran; ohne ϵ -Maßstab ¹³⁾).

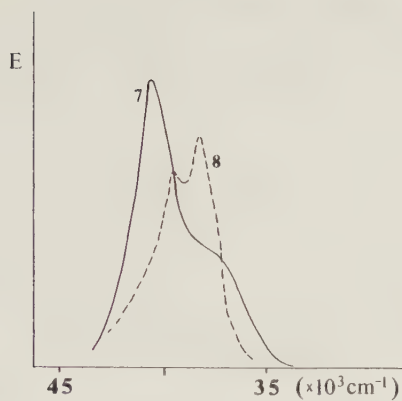


Fig. 2. Absorptionsspektren der 1,1'-Bianthrylderivate **7** und **8** in Cyclohexan-Dioxan^{12,23)}.

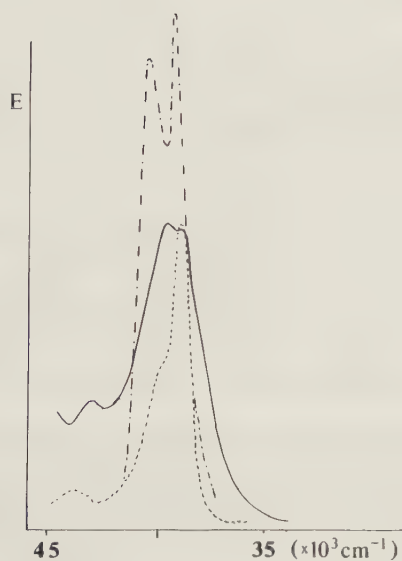


Fig. 3. Absorptionsspektren des Dianthrylethans **IIa** (— · — ·; in Cyclohexan)²⁹⁾, des Dianthryl-disulfids **12** (—; in Ethanol) und des 9-Anthrylmethylsulfids **13** (....; in Ethanol)¹⁵⁾

Dies bedeutet für das anti- Isomere 1 ebenfalls eine leichte Verdrillung der Längsachsen womit die „gegen-Phase“-Anordnung der Dipole eine merkliche Intensität erhält. Das beobachtete Intensitätsverhältnis dieser beiden schwach ausgeprägten Maxima beträgt etwa 1 : 1,4 (241 nm/ 279 nm), was keineswegs mit dem abgeschätzten (1 : 60) übereinstimmt. Es sei aber darauf hingewiesen, daß die Spektren von Anthracen und besonders stark die von 9-Methyl-¹⁶⁾ und 1,4-Dimethylantracen^{13b)} auf der hypsochromen Seite des Hauptmaximums intensive Nebenbanden aufweisen, die Übergängen in höhere Schwingungsquantenzustände zugeschrieben werden. Diese dürften, wenn auch erheblich schwächer ebenfalls miteinander koppeln; im wesentlichen aber tragen sie zu einem intensiven Untergrund besonders der hypsochromen Teilbande bei, der sich mit dem Übergang bei 241 nm überlagert.

Auf Grund des beschriebenen Syntheseweges und der beschriebenen Reinigung^{13b,c)} nur durch Umkristallisieren kann allerdings nicht völlig ausgeschlossen werden, daß 1 Spuren am syn-Isomeren 2 enthält. Dann erscheint bei $40\,650\text{ cm}^{-1}$ im Spektrum von 1 eine Bande, wie sie beobachtet wird.

syn - [2.2] (1,4) Antracenophan (2) :

Für das syn-Isomere 2 wird eine intensive Bande bei 245 nm (33333 cm^{-1} , $\log = 5.19$) und eine sehr schwache bei 303 nm (33333 cm^{-1} , $\log = 3.70$) beobachtet^{13a)}. Das Intensitätsverhältnis beträgt etwa 25:1 (245 nm/303 nm).

Als Berechnungsgrundlage dienten die kristallstrukturanalytisch gefundenen Anordnungen der beiden Anthraceneinheiten¹⁵⁾. Es werden zwei geringfügig unterschiedliche Molekülgeometrien (A und B) gefunden¹⁵⁾. In beiden Anordnungen sind die [2.2]-Paracyclophaneinheiten aber nicht gegeneinander verdrillt wie es sonst für [2.2]-Paracyclophane beobachtet wird^{9c)}. Vermutlich ist dies eine Folge der Molekülpackung im Kristall.

Die Berechnung ergibt für alle vier Dipollängen $l_1 - l_4$ in der „in-Phase“ Anordnung der Dipole zwar nur eine intensive hypsochrom verschobene Bande, deren Lage aber erheblich kurzweiliger berechnet wird (zwischen $43\,000$ bis $48\,000\text{ cm}^{-1}$) als experimentell beobachtet ($40\,650\text{ cm}^{-1}$). Hinzukommt, daß sich für die bathochrom verschobene Teilbanden der „gegen-Phase“-Anordnung der Dipole in 2 nur eine äußerst geringe Intensität ergibt : bei den beobachteten Winkeln von 5° bzw. 9° zwischen den beiden Ebenen der Anthracen-

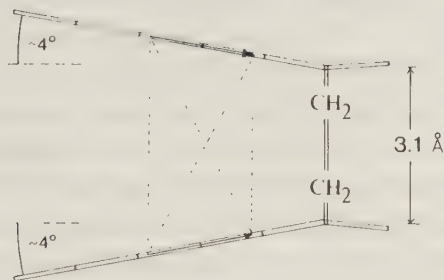


Abb. 2. Seitenansicht der für die Berechnung zugrunde gelegten Struktur des syn-[2.2](1,4)Anthracenophans **2**.

einheiten ergäbe sich ein Intensitätsverhältnis der „in-Phase“/„gegen-Phase“-Anordnung von $\sim 400:1$ bzw. von $\sim 130:1$. Deshalb und da in Lösung ebenfalls eine Abweichung von der rein ekliptischen Anordnung der Brücke an der Paracyclopheaneinheit zu erwarten ist, wurde zusätzlich eine leicht verdrehte Konformation berechnet. Die Paracyclopheaneinheit wurde dabei entsprechend dem 2.2-Paracyclophan^{9c)} angenommen. Es errechnet sich daraus für 1_1-1_4 nicht nur eine deutlich geringere Aufspaltung zwischen hypsochromer Teilbande der „in-Phase“-Anordnung und bathochromer Teilbande der „gegen-Phase“-Anordnung von $9\,000$ bis ca. $14\,000\text{ cm}^{-1}$, sondern die Intensitäten beider Banden weisen nun auch ein Verhältnis von $\sim 28:1$ auf. Die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten ist sehr gut, bedenkt man, daß die mehr bathochrome Lage der Banden sicherlich auf die teilweise Überlappung der π -Elektronenwolken, sowie auf die Störung der Konjugation im cyclophanverbrückten Teil der Anthraceneinheiten zurückzuführen ist.

Daß die experimentell beobachtete Aufspaltung dennoch um $\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ kleiner als berechnet ist, könnte eine Folge der Veränderung der Dielektrizitätskonstanten D in den direkt übereinander liegenden Chromophoren in 2 gegenüber den mehr hintereinander liegenden in 1 sein. Da in 2 das Medium zwischen den koppelnden Systemen nur aus p-Elektronen gebildet wird, sollte D in 2 größer sein als in 1. Damit würde $\frac{\epsilon^2}{D}$ bzw. die Aufspaltung für mehr parallel übereinander liegende Chromophore kleiner sein als für versetzt

nebeneinander liegende. Dies läßt sich auch bei entsprechenden Naphthalenophanen ¹⁷⁾ und Pyrenophanen ¹⁸⁾ beobachten.

[2.2](1,4) (9,10) Anthracenophan (3):

Es wurden für die Berechnung ebenfalls zwei Konformationen zugrunde gelegt. In der einen sind die beiden Anthraceneinheiten an der Cyclophanbrücke ekliptisch angeordnet mit einem Winkel von 10° zwischen den Ebenen, wie in Abbildung 3 schematisiert dargestellt. In der anderen liegt die Cyclophanbrücke in der verdrehten Form vor. In dieser speziellen Position der Dipole ist die berechnete Lage der zur „in-Phase“-Anordnung gehörenden intensiven Bande empfindlich von der Länge l des ausgedehnten Dipols abhängig. In der verdrehten Form berechnet sich für $l_2 = 2.4 \text{ \AA}$ keine beobachtbare Verschiebung von λ_{dimer} gegenüber λ_{mono} , für $l_3 = 4.9 \text{ \AA}$ bzw. $l_4 = 6.2 \text{ \AA}$ ergibt sich eine um $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ hypsochrom verschobene Bande.

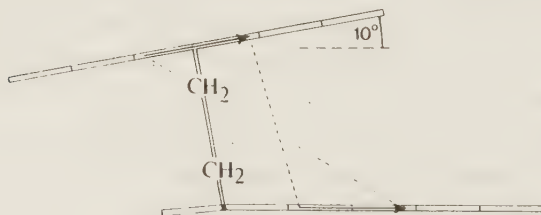


Abb. 3. Seitenansicht der für die Berechnung zugrunde gelegten Struktur des [2.2](1,4)(9,10)Anthracenophans 3.

Für eine Anordnung der beiden Anthraceneinheiten, die sich aus den kristallstrukturanalytisch gefundenen Bindungsverhältnissen von $\frac{4}{2}$ und $\frac{2}{2}$ ableitet ^{9ab)}, errechnet sich für $l_1 = 1.9 \text{ \AA}$ und $l_2 = 2.4 \text{ \AA}$ eine bathochrome Verschiebung, dagegen für $l_3 = 4.9 \text{ \AA}$ eine schwache hypsochrome um $\sim 730 \text{ cm}^{-1}$ und für $l_4 = 6.2 \text{ \AA}$ eine starke hypsochrome um $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Tabelle 1). Beobachtet wird eine schwach um $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ hypsochrom verschobene intensive Bande bei 39000 cm^{-1} und eine verhältnismäßig starke Bande (36100 cm^{-1}) im Verhältnis der Intensitäten von $\sim 1,15;0,87$ ^{13a)}. Für die verhältnismäßig

große Intensität letzterer Bande gibt es nach diesem Modell keine Erklärung. Auch die verdrehte Anordnung, in der die „gegen-Phase“-Anordnung der Dipole eine merkliche aber schwache Intensität wie bei 2 aufweisen sollte, ist hierfür nicht erklärend. Auf Grund der beschriebenen Synthese ¹⁹⁾ ist eine Verunreinigung von 3 durch 1, das an dieser Stelle eine intensive Absorptionsbande aufweist, nicht auszuschließen, wie es in der Literatur angedeutet wird ¹⁹⁾. Überhaupt ist darauf hinzuweisen, daß die spektroskopische Reinheit dieser Anthracendimere schwierig zu erreichen ist, worüber mehrfach berichtet wird und wie es auch bei 4 beobachtet wurde ²⁰⁾.

[2.2] (9,10) Anthracenophan (4) :

Für das Anthracenophan 4 wird in dem hier diskutierten Absorptionbereich eine sehr intensive, schwach hypsochrom verschobene Bande bei 256 nm und eine sehr schwache, bathochrom verschobene Bande bei 278 nm beobachtet ^{13a)}.

Nimmt man bei einem durchschnittlichen Abstand von $3,3 \text{ \AA}$ der beiden Anthraceneinheiten — diese werden als eben angesehen und nicht gewinkelt, wie in der Strukturanalyse festgestellt ^{9a)} — noch eine Verschiebung von $0,6 \text{ \AA}$ in Richtung der Längsachsen wie im Kristall vor, so berechnet man für $l_1 = 1,92 \text{ \AA}$ einen erlaubten Übergang bei 229 nm und einen verbotenen bei 300 nm. Auch bei einer leichten Verdrehung der Ebenen aus der rein ekliptischen Anordnung um maximal 15° , bei der das Verhältnis der Intensitäten von „in-Phase“ - zu „gegen-Phase“ - Anordnung mit etwa 50:1 dem beobachteten sehr nahe kommt, errechnen sich auch für die „in-Phase“-Anordnung von $l_2 - l_4$ zu große hypsochrome Verschiebungen (s. Tab. 1).

Wie aus der Kristallstrukturanalyse ersichtlich, zeigen die Anthraceneinheiten dieses Dimeren allerdings auch eine erhebliche Abweichung von der Planarität ^{9a)}. Denn durch die Cyclophanbrücken in 9,10-Position sind die Ebenen so stark eingeknickt, daß zwischen den beiden Enden der Anthraceneinheit ein Winkel von $\sim 160^\circ$ vorliegt. Aus dieser Deformation resultiert eine Störung des konjugierten π -Elektronensystems und eine Überlappung der sich gegenüber liegenden p-Elektronen. Hiermit ist eine wesentliche Voraussetzung für dieses Modell, nämlich einen ungestörten Chromophor in allen miteinander zu vergleichenden Dimeren zu haben, nicht mehr eindeutig erfüllt.

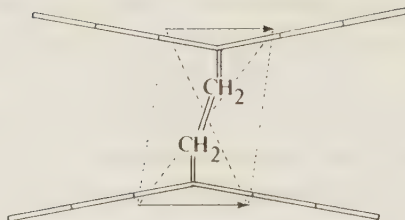


Abb. 4. Seitenansicht der für die Berechnung zugrunde gelegten Struktur des [2.2](9,10)Anthracenophan 4 (nach der Kristallstrukturanalyse^{9a)}).

Geht man davon aus, daß die beobachtete Bande bei 256 nm ($39\,000\text{ cm}^{-1}$) der „in-Phase“- und die bei 278 nm ($36\,000\text{ cm}^{-1}$) der „gegen-Phase“-Anordnung zugeordnet werden kann, so beträgt die Aufspaltung dieser beiden nur $\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$. Der günstigste berechnete Wert beträgt aber $7\,400\text{ cm}^{-1}$ für $l_3 = 4,9\text{ \AA}$. Geht man weiterhin davon aus, daß die Anwendung des Modells der Wechselwirkung ausgedehnter Dipole in grober Näherung noch gültig ist, wofür sowohl die Intensitätsverhältnisse wie auch die qualitative Lage der Bande sprechen, so wird die schon bei 2 gemachte Vermutung bestätigt. Danach sollte die Dielektrizitätskonstante D des zwischen den koppelnden Einheiten liegenden Mediums größer als bei dem für die Bestimmung von $\frac{\epsilon^2}{D}$ verwendeten Anthracenophans 1 sein, wodurch eine Verringerung der Aufspaltung folgt.

6,15-Dihydro-6,15-ethanonaphtho 2,3-c pentaphen (5a) :

Dieses verbrückte Anthracendimere 5a zeigt gegenüber den bisher diskutierten Verbindungen eine erheblich stärker fixierte Konformation, da an den miteinander verbrückten Atomen die Struktureinheit eines Bicyclo[2.2.2]octans vorliegt. Außerdem ist eine Überlappung der π -Elektronenwolken unmöglich.

Wie die Rechnung zeigt, stimmt das Ergebnis mit den experimentellen Werten für alle Dipollängen sehr gut überein. Es wird für die „in-Phase“-Anordnung der Dipole ein Übergang bei 265 nm und für die „gegen-Phase“-Anordnung bei 256 nm berechnet, die ein Intensitätsverhältnis von etwa 15:1 aufweisen sollten. Experimentell wird eine Bande bei 267 nm mit einer Schulter um 250 nm beobachtet, die dieses Intensitätsverhältnis aufweisen ²¹⁾.

Für das bisher noch nicht synthetisierte Stereoisomere 5b errechnet sich für die „In-Phase“-Anordnung eine Absorptionsbande bei 254 nm und für die „Gegen-Phase“-Anordnung der Dipole eine bei 267 nm mit einem Intensitätsverhältnis von etwa 3:1.

(7,16)-Dihydro-heptacen (6) :

Leider existiert von 6 kein Elektronenspektrum im kurzwelligen Bereich, sondern nur zwischen 300 — 400 nm mit den Absorptionsbanden 385, 364, 347 und 330 nm (in Trichlorbenzol)²²⁾, typisch für Anthracen. Für die der Vollständigkeit wegen durchgeführte Berechnung muß die Konformation des Dihydroheptacens 6 berücksichtigt werden. Liegt der in 7- und 16-Position hydrierte Ring in der Wannenkonformation (a) vor, so stehen die beiden Anthracenchromophore in einem Winkel von etwa 130° bis 140° zueinander. Ist hingegen die Sesselform (b) energetisch günstiger, so beträgt dieser Winkel 180°. Die günstigere Konformation sollte aber die Wannenform sein, da in dieser die in den Cyclohexadienring miteinbezogenen p-Orbitale dann ekliptisch zueinander stehen, während sie in der Sesselkonformation mehr zueinander verdreht „auf Lücke“ stehen. Für die gewinkelte Anordnung (135°) der beiden Chromophore errechnet sich eine intensive bathochrome Bande und eine schwächere hypsochrome, die in einem Intensitätsverhältnis von etwa 6:1 auftreten. Liegen die beiden Chromophore geradlinig hintereinander (180°) so verringert sich die Aufspaltung der Banden geringfügig; aber die kürzerwellige, die der „gegen-Phase“-Anordnung der Dipole entspricht, hätte keine Intensität mehr, da für diesen Fall das Gesamtdipolmoment Null ist. Folglich sollte es also auch durchaus möglich sein, auf diesem Weg Aufschluß über die Konformation zu erhalten.

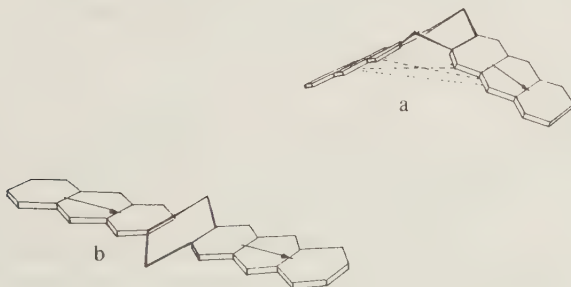


Abb. 5. Die möglichen Konformationen des Dihydroheptacens 6, hervorgerufen durch die Wannenform (a) und die Sesselform (b).

Während bei den bisher aufgeführten Beispielen eine direkte Konjugation der beiden verbundenen aromatischen Systeme nicht möglich war, ist dies bei den Bianthrylderivaten 7, 8 und 9 entsprechend dem Torsionswinkel Φ möglich. Somit kann dieser störende Einfluß hier überprüft werden.

9,10-Dihydro-dinaphtho(2',3'-3,4:2'',3''-5,6)phenanthren (7):

Nach Kalottenmodellen ist für dieses 1,1'-Bianthrylderivat 7 die sterisch günstigste Konformation durch die $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ -Verbrückung vorgegeben.

Der Torsionswinkel Φ an der 1,1'-Bindung (Abbildung 6) beträgt nach dem Kalottenmodell $\Phi \approx 50^\circ - 65^\circ$. In Abbildung 6 ist die Differenz $\nu_{\text{dimer}} - \nu_{\text{mono}}$ in Abhängigkeit des Torsionswinkels Φ für 1,1'-Bianthryl mit den verschiedenen Dipollängen $l_2 = 2.4$, $l_3 = 4.9$ und $l_4 = 6.2$ Å dargestellt.

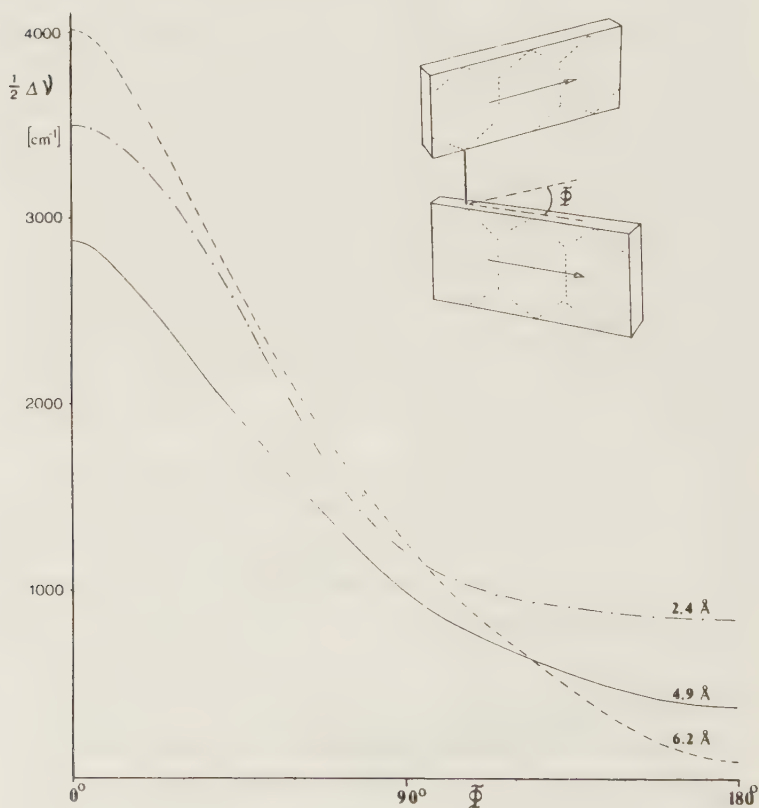


Abb. 6. $\frac{1}{2} \Delta \nu = \nu_{\text{dimer}} - \nu_{\text{mono}}$ des 1,1'-Bianthryls in Abhängigkeit des Torsionswinkels Φ für verschiedene Längen des ausgedehnten Dipols (die Aufspaltung zwischen den Banden der „in-Phase“ und „gegen-Phase“-angeordneten Dipole entspricht $2 \cdot \frac{1}{2} \Delta \nu$).

Auch unter Berücksichtigung der beobachteten breiten Bande ¹²⁾, die auf ein breiteres Energieminimum schließen läßt, ist die Übereinstimmung zwischen beobachteter und berechneter Aufspaltung sowie dem relativen Intensitätsverhältnis von $E_{\text{hypso}} / E_{\text{batho}} \approx 2.25$ sehr gut; bei einem Winkel von $\tilde{\varphi} = 60^\circ$ errechnet sich ein Intensitätsverhältnis von 2.9, für $\tilde{\varphi} = 65^\circ$ ist $E_{\text{hypso}} / E_{\text{batho}} = 2.5$. Die Form dieser Absorptionsbande wird also auch in diesem Fall durch dieses Modell sehr gut erklärt, und der Einfluß einer möglichen Konjugation über die 1,1'-Brücke ist nicht zu beobachten.

2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthryl (8) und 9,9'-Dianthryl (9) :

Im Gegensatz zu 7 ist bei 8 eine beschränkte Drehbarkeit um den Torsionswinkel $\tilde{\varphi}$ möglich. Nach dem Kalottenmodell ist ein Winkel $\tilde{\varphi} \approx 100^\circ$ sterisch günstig, da dann die beiden Methylgruppen die sterisch geringste Behinderung aufweisen. Die hierfür berechnete Aufspaltung von 1700 cm^{-1} (für $l_3 = 4.9 \text{ \AA}$) bis 2200 cm^{-1} (für $l_2 = 2.4 \text{ \AA}$) und das berechnete Intensitätsverhältnis von bathochromer/hypsochromer Teilbande von 1,4:1 stimmt sehr gut mit der experimentell beobachteten Aufspaltung überein ²³⁾. Dieser Wert wird ebenfalls aus circular-dichroitischen Messungen gefunden ²³⁾.

Für das 9,9'-Dianthryl ist keine Kopplung und damit auch keine Aufspaltung der Absorptionsbande zu erwarten, da der Torsionswinkel der 9,9'-Bindung nach Kalottenmodellen $\tilde{\varphi} = 90^\circ$ sein sollte und somit die beiden Dipole orthogonal zueinander stehen. Dies wird auch durch die beobachtete gegenüber dem monomeren Anthracen unverschobene Bande bestätigt ²⁴⁾. Hier ist die deutliche bathochrome Verschiebung der Banden zwischen $25000\text{--}30000 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten, die aus der Kopplung der hintereinander in Reihe angeordneten Übergangsmomente in der kurzen Molekülachse erfolgt.

Die bisher besprochenen Anthracenderivate nahmen auf Grund ihrer Brücke eine sehr fixierte Konformation ein. Im Gegensatz dazu lassen die folgenden Chromophordimere eine verhältnismäßig freie Beweglichkeit der Anthraceneinheiten zu. Sind in diesen Dimeren alle nur möglichen Konformationen erlaubt und ist keine davon energetisch besonders begünstigt, so wären auch alle Übergänge der dazugehörigen Wechselwirkungen der ausgedehnten Dipole zu beobachten. Es wäre folglich eine strukturlose breite Bande zu beobachten. Sind aber nur wenige Konformationen energetisch begünstigt, bzw. wird eine in dem vorhandenen Gleich-

gewicht erheblich bevorzugt, so ist die beobachtete Absorptionsbande auch das Resultat dieser Anordnung der Chromophore zueinander. So nehmen z. B. bei Raumtemperatur etwa 92 % aller Moleküle die Konformation ein, die im Bereich von 0 -- 1,5 kcal über dem energetischen Minimum liegen.

Di-(9-anthryl)methan (10):

Das Dianthrylmethan 10 zeigt für den zweiten Anregungszustand eine vom entsprechenden Monomeren, 9-Methylantracen nur gering abweichende Bande bei 260 nm ($\epsilon = 92\,000$) mit einer hypsochromen Schulter bei 254 nm ($\epsilon = 84\,000$)²⁵⁾. Für dieses Derivat wird keine Excimer-Fluoreszenz beobachtet²⁶⁾. Dies ist erklärlich, da eine dafür notwendige wenigstens teilweise planparallele Anordnung der Anthracenebenen auf Grund der kurzen Methylenbrücke energetisch ungünstig ist.

Wegen der geringen Veränderung der Bande ist eine parallele Anordnung der Dipole, hervorgerufen durch die Konformation a, auszuschließen, obwohl diese nach Kalottenmodellen möglich ist und bei der Photodimerisierung auch eintritt²⁶⁾. Für die Konformation a errechnet sich nur ein erlaubter, stark hypsochrom verschobener Übergang entsprechend der „in-Phase“-Anordnung der Dipole, während die „gegen-Phase“-Anordnung ohne Intensität ist.

In der energetisch günstigsten Konformation b sind — wie man leicht am Kalottenmodell erkennen kann — die beiden Anthraceneinheiten gegeneinander verdreht. Nimmt man diese dargestellte Position b als Grundlage für die Abschätzung der Wechselwirkung der Dipole, so ergibt sich keine Kopplung für die Dipollänge $l_3 = 4.9 \text{ \AA}$, während für $l_1 = 1.92 \text{ \AA}$, $l_2 = 2.4 \text{ \AA}$ und $l_4 = 6.2 \text{ \AA}$ eine schwach hypsochrom verschobene, intensive Bande mit einer bathochromen Schulter ($E_{\text{hypso}}/E_{\text{batho}} \approx 3/1$) beobachtet werden sollte.

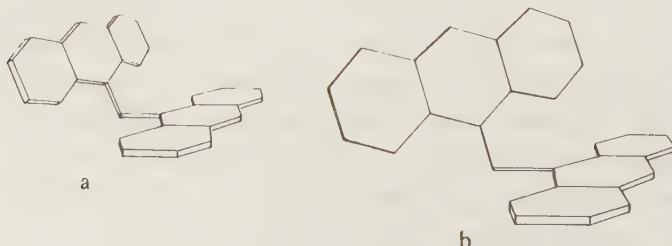


Abb. 7. Konformation a und die energetisch günstige Konformation b des Dianthrylmethans 10.

Da auf Grund dieser speziellen Konformation b geringfügige Veränderungen in der Position der beiden Chromophore die Bandenlagen sichtbar verändern müßten, wurde eine genauere Analyse durchgeführt, auch um die Grenzen dieses Modells aufzuzeigen. Zu diesem Zweck wurde eine Konformationsenergie-Berechnung für 10 herangezogen²⁷⁾.

Da es keine Strukturdaten des Dianthrylmethans10 gibt, wurden folgende Bindungslängen und Winkel angenommen:



Für die Struktur der Anthraceneinheiten wurden die Daten aus der Kristallstrukturanalyse des 9,10-Dimethylantracens²⁸⁾ herangezogen. Es wurden aber die Bindungswinkel und Längen der H-Atome, die der Methylenbrücke direkt benachbart sind, etwas verändert, um die sterische Behinderung in diesem Bereich zu verringern.

Die Konformationsenergie wurde als Funktion der Torsionswinkel Φ_1 und Φ_2 von $+180^\circ$ bis -180° berechnet. Der Torsionswinkel Φ_1 ist durch die Atome 1-2-3-4 und Φ_2 durch 5-4-3-2 definiert. Die 0° -Position bedeutet für alle Torsionswinkel die ekliptische Anordnung der Bindungen; ist $\Phi_1 = 30^\circ$, so wurde die Bindung zwischen den Atomen 3-4 um 30° gegenüber der Bindung 1-2 im Uhrzeigersinn gedreht, wenn man in Richtung 2 nach 3 blickt. Negative Winkel bedeutet entgegengesetzt dem Uhrzeigersinn.

Abbildung 8 zeigt die isoenergetischen Kurven der Konformationen des Dianthrylmethans 10 als Funktion der Torsionswinkel Φ_1 und Φ_2 in 20° -Schritten. Die Konformation mit der niedrigsten Energie erscheint bei $\Phi_1 = \Phi_2 = 52^\circ$ bzw. 128° und deren symmetrischen Anordnungen (s. Abb. 7), die alle der Konformation b entsprechen. Wie der Abbildung weiterhin zu entnehmen ist, zeigt die Berechnung daß 10 ein stark sterisch behindertes Molekül darstellt. Dies ist unter anderem auch darauf zurückzuführen, daß in der Berechnung lediglich die Torsionswinkel

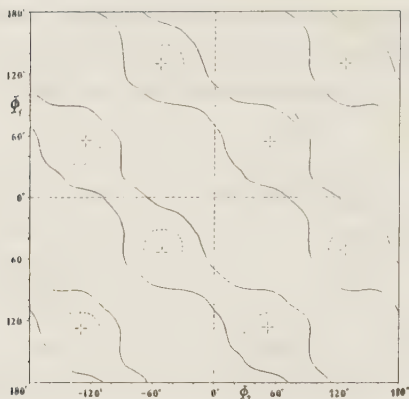


Abb. 3. Die isoenergetischen Kurven der Konformationen des Dianthrylmethans **10** als Funktion der Torsionswinkel $\tilde{\phi}_1$ und $\tilde{\phi}_2$ in 20°-Schritten. Die markierten Positionen zeigen die Energieminima an, die der Konformation **b** (Abb. 7) entsprechen. Die ausgezogene Kurve zeigt ca. 500 kcal/mol und die unterbrochene etwa 15 kcal/mol über dem Energieminimum.

nicht aber auch die Bindungslängen und Winkel der sich behindernden Atome variiert wurden, um die Energien weiter zu minimalisieren, da dies zu große Rechenzeiten beanspruchen würde. Lediglich das Konformationsenergieminimum wurde durch geringfügige Veränderungen der Bindungslängen und Winkel zu der oben erwähnten Struktur minimiert. Dies hat aber auf die Torsionswinkel einen sehr geringen Einfluß, so daß 7 in Lösung nur die Konformation b einnehmen sollte.

Da die Lage der ungestörten Monomeren-Bande (ΔE_{Mo} in Gl. (1)) auf Grund von dispersiven Kräften abhängig vom Lösungsmittel und der näheren Umgebung des Chromophors ist, sollte diese unbetimmbarer sein als die Aufspaltungsenergie des entsprechenden Dimeren. Diese wird hier nur als Funktion von a_1 , a_2 , a_3 und a_4 angenommen, d.h. der Position der beiden Übergangsmomente zueinander. Trägt man die Aufspaltungsdifferenz der „In-Phase“-Bande ($\lambda_{\rightarrow}$) zur „Gegen-Phase“-Bande ($\lambda_{\leftarrow}$) als Funktion der Winkel $\tilde{\phi}_1 = \tilde{\phi}_2$ von 180° bis 0° auf, so errechnet sich der in Abbildung 8 dargestellte Verlauf. Man erkennt, daß besonders im Bereich des Energieminimums eine qualitative Veränderung des Verlaufs der Teilbanden eintritt: so geht die hypsochrome Teilbande der Konformation a ($\tilde{\phi}_1 = \tilde{\phi}_2 = 90^\circ$), die der „In-Phase“-Anordnung der Dipole entspricht, bei $\tilde{\phi}_1 = \tilde{\phi}_2 = 48^\circ$ in die bathochrome über und die bathochrome der „Gegen-Phase“ verschiebt sich zur hypsochromen Seite.

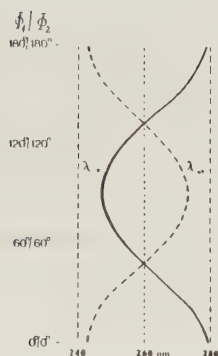


Abb. 9. Verlauf der Teilbanden, die der „in-Phase“- (λ_{+}) und der „gegen-Phase“-Anordnung (λ_{-}) der Dipole entspricht, wenn die Torsionswinkel Φ_1 und Φ_2 im Dianthrylmethan **10** gleich zeitig geändert werden ($\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$; $l_1 = 1,92 \text{ \AA}$).

Trägt man die berechnete Differenz der hypsochromen und bathochromen Teilbanden als Funktion von Φ_1 und Φ_2 auf, so erkennt man, daß geringste Winkelveränderungen besonders bei conrotatorischer Bewegung ($\Phi_1 = \Phi_2$) zu deutlichen Veränderungen führt. Es verändert sich aber auch das Intensitätsverhältnis der Teilbanden zueinander erheblich. (Abb. 8 und Abb. 9). Hieraus ist zu erkennen, daß bei der hier vorliegenden Konformation b die exakte Geometrie der Bindungen eine wesentliche Voraussetzung für die Berechnung der Lage der Absorptionsbanden ist.

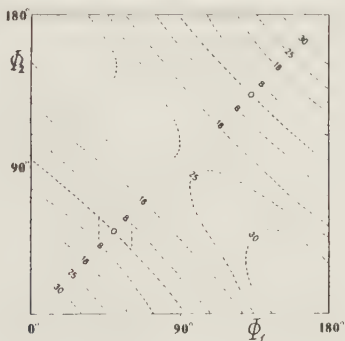


Abb. 10. Die Differenz der errechneten Teilbanden der „in-Phase“- und der „gegen-Phase“-Anordnung der Dipole in **10** als Funktion von Φ_1 und Φ_2 im Bereich von 0° bis 180° ; ($\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$; $l_1 = 1,92 \text{ \AA}$).

1,2-Di(9-anthryl)ethan (11 a):

In dem Absorptionsspektrum des Dianthrylethans 11 a werden bei Raumtemperatur in Cyclohexan zwei fast gleich intensive Banden bei 248 nm ($40\,322\text{ cm}^{-1}$) und 256 nm ($39\,060\text{ cm}^{-1}$) beobachtet, wobei die längerwellige geringfügig intensiver ($\epsilon = 232\,200$) und die hypsochrome etwas schwächer ($\epsilon = 211\,200$) aber auch ein wenig breiter ist ²⁹⁾. D.h. die Aufspaltung beträgt $\sim 1\,260\text{ cm}^{-1}$. Es wäre denkbar, daß letztere sich aus der Überlagerung mehrerer Banden zusammensetzt, da die bathochrome Flanke dieser hypsochromen Teilbande eine geringere Neigung aufweist, als die der hypsochromen.

Dieses Spektrum unterscheidet sich deutlich von dem des 1,2-Di(1-anthryl)-ethans 11 b, bei dem nur eine sehr breite Bande mit dem Maximum bei 253 nm mit einer hypsochromen intensiven Schulter zu beobachten ist und die nicht in zwei einzelne Teilbanden wie bei 11 a aufgetrennt ist ³³⁾. Auch das Elektronenspektrum des 9-Ethylantracens und 9-Methylantracens zeigt lediglich eine intensive Bande mit einer erheblich schwächeren Schulter (vgl. Tab.1b)

Über die Excimer-Fluoreszenz ist mehrfach berichtet worden ^{26,30,31)}, sie ist stark von der Polarität des Lösungsmittels, der Temperatur, sowie der Aufnahmebedingungen abhängig. Wird 11 a durch Photodissoziation des Photoisomerisierungsproduktes (in dem die Anthraceneinheiten über die 9- und 10-Position direkt miteinander verbunden sind und die Längsachsen beider parallel übereinander liegen) in „starren Gläsern“ erzeugt, so wird eine starke Excimer-Fluoreszenz bei 530 nm beobachtet. ³²⁾ Hierfür werden im wesentlichen die vier dargestellten Konformationen a - d verantwortlich gemacht ^{10,26,30-34)}:

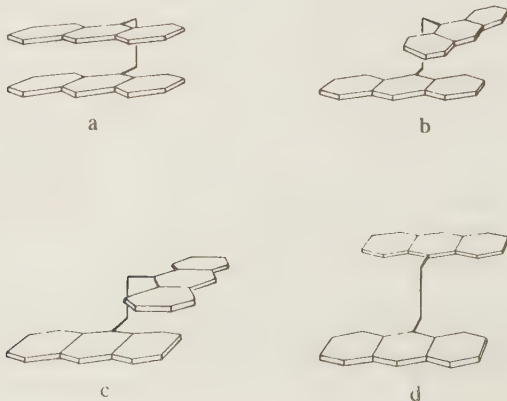
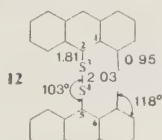
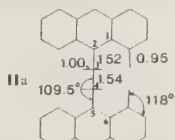


Tabelle 2. Berechnete Aufspaltung $\Delta\psi$ zwischen „in-Phase“- und „gegen-Phase“-Anordnung der Dipole l_1-l_4 im Dianthrylethan **IIa** und Dianthryldisulfid **12** bei verschiedenen Konformationen mit den dazugehörigen Konformationsenergien (Erklärung siehe Text).

Konformation		Φ_1	Φ_2	$\Phi_3^{(a)}$	$ \Delta\psi $	Intensitäts- verhältnis	kcal/mol ü. abs. Min.	$ \Delta\psi $	kcal/mol ü. abs. Min.
 IIa 9880 14 670 9 700 12 840 IIa erl : verb. hypso- batho- chrom chrom 12 9 970 14 760 9 740 12 900									
b	"	90°	0°	-90°	4 455 7 590 6 280 8 540	13 : 1	9,1	3 610 6 410 5 840 8 110	0,4
c	"	60°	"	"	1 620 2 040 180 1 260	1 : 3 3 : 1	2,1	2 100 2 960 640 330 (1 : 3) (3 : 1)	1,1
d	"	90°	"	"	2 790 4 450 3 550 4 460	1 : 1	4,0	2 540 4 090 3 640 4 940	3,0
e	"	120°	"	"	2 330 3 760 3 580 5 480	3 : 1	11,6	1 880 3 070 3 050 4 820	5,3
f	"	180°	"	"	1 740 2 750 2 480 3 710	erl : verb.	2,7	1 320 2 090 1 960 2 990	5,4
"	"	70°	"	"	2 400 --- --- 1 935	1 : 2,1		2 600 3 950 2 220 1 935	
"	"	75°	"	"	2 620 --- --- 2 920	1 : 1,7		2 670 4 160 2 800 2 920	---
abs. Minimum	c'	85°	72°	-94°	1 590 2 210 640 70	1 : 1,9	0,0	--- 2 726 1 300 960	
2. lokales Min.	f'	85°	164°	-94°	1 710 2 720 2 460 3 680	52 : 1	2,2	--- 2 080 1 950 2 980	

a) Die Betrachtung der Torsionswinkel erfolgt analog der Erklärung für die in **10**: Φ_1 : 1-2-3-4, Φ_2 : 5-4-3-2, Φ_3 : 6-5-4-3.

b) Für die Berechnung der Konformationsenergie dienen die abgebildeten Bindungslängen und Winkel als Grundlage, vgl. die Erklärung für **10**



c) berechnet für die Dipollängen l_1-l_4 : $\frac{l_1}{13} \frac{l_2}{14} : \frac{1,92}{4,9} \frac{2,4}{6,2} \text{ \AA}$;

$$|\Delta\psi| = |\psi_{\pm} - \psi_{\mp}|$$

Es sei betont, daß die $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Brücke keine Behinderung in der Anordnung der beiden Anthracenchromophore ergibt, wie etwa die Methylenbrücke in 10. Deshalb sind eine Reihe erheblich unterschiedlicher Konformationen möglich.

Würde bei Raumtemperatur keine bevorzugte Konformation auftreten, so müßte dies eine breite strukturlöse Bande ergeben. Da dies aber nicht zu beobachten ist, ist es gerechtfertigt, die aufgespaltene Bande als Resultat energetisch begünstigter Konformationen anzusehen. Es seien deshalb die Verschiebungen der Absorptionsbanden für verschiedene Konformationen berechnet. Diese sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Wie man der Tabelle 2 sofort entnehmen kann, fällt eine eindeutige Interpretation der beobachteten Bande schwer. Es ist zu erkennen, daß nicht nur eine Konformation dafür herangezogen werden kann. Bedenkt man, daß 9-Methylantracen in Ethanol bei 258 nm und in n-Heptan bei 256 nm absorbiert (vgl. Tab. 1b), 9-Ethylantracen in Ethanol bei 255 nm, so erscheint es gerechtfertigt, daß die entsprechende Monomerenbande für 11a in n-Heptan bzw. Cyclohexan bei 253 nm liegt.

Folglich sollte die beobachtete Teilbande von 11a bei 256 nm eine bathochrom verschobene darstellen. Es ist allerdings nicht völlig auszuschließen, daß es sich hierbei um eine unverschobene Bande handelt, deren Anregungsenergie $\Delta E_{\text{Zunahme}}$ mit $\Delta E_{\text{Abnahme}}$ zusammenfällt, da auf Grund einer zufälligen Stellung der Dipole zueinander die Kopplung nicht auftritt. Die Ungenauigkeit über $\Delta E_{\text{Abnahme}}$ erschwert die eindeutige Aussage erheblich.

Aufgrund der errechneten Aufspaltungen und Intensitätsverhältnisse sind aber durchaus einige Aussagen über das konformative Verhalten von 11a möglich. So ist eindeutig auszuschließen, daß 11a nur in der Konformation a oder nur f auftritt, da hieraus nur jeweils eine hypsochrom verschobene intensive Bande resultieren würde. Die Konformation f, die energetisch günstig ist, da die Anthracenchromophore am Ethangerüst „anti-periplanar“ („auf Lücke“) stehen, ergäbe allerdings eine intensive Bande bei 242 - 248 nm. Aber auch die Konformationen b und e ergeben erheblich intensivere hypsochrome Teilbanden, wie sie nicht beobachtet werden. Lediglich für c erhält man eine Aufspaltung, die mit den beobachteten Werten am besten übereinstimmt. Allerdings ergibt sich hier wegen der speziellen Situation der Dipole, daß für $l_1 = 1.92 \text{ \AA}$ und $l_2 = 2.4 \text{ \AA}$ die intensivere Teilbande geringfügig bathochrom (bei 258 nm bzw. 260 nm) verschoben ist, während sich für $l_3 = 4.9 \text{ \AA}$ nur eine äußerst

geringe hypsochrome (252nm) und für $l_4 = 6.2 \text{ \AA}$ eine deutliche hypsochrome (249 nm) Verschiebung errechnet (vgl. Tab. 2.).

Zur weiteren Überprüfung wurde die Konformationsenergie²⁷⁾ von 11a mit den in Tab. 2 angegebenen Bindungslängen und Winkeln untersucht. Wie man an Kalottenmodellen erkennen kann, stellt die Rotation um den Torsionswinkel $\tilde{\varphi}_2$ die Bewegungsmöglichkeit mit der niedrigsten Energie dar. Deshalb wurde die Berechnung in erster Linie als Funktion des Torsionswinkels $\tilde{\varphi}_2$ durchgeführt, wobei die Stellung der Anthracenebenen, d.h. die Torsionswinkel $\tilde{\varphi}_1$ und $\tilde{\varphi}_3$ energetisch minimalisiert wurden. Die pseudo-parallele Lage der Anthracenreste, wie sie in Konformation a vorliegt, wird bei den anderen Konformationen im wesentlichen beibehalten. $\tilde{\varphi}_1$ und $\tilde{\varphi}_3$ weichen dabei maximal um $\pm 5^\circ$ von 90° ab.

Auch wenn die Berechnung nur auf geschätzte Bindungslängen und Winkel beruht und nur die Torsionswinkel, nicht aber die Bindungslängen und Winkel variiert wurden, so lassen sich doch deutliche Aussagen machen (Abb. 10). Konformation a mit der pseudo-parallelen Anordnung der Anthracenchromophore liegt mit ca. 30 kcal/mol erheblich über dem Energieminimum. Aber selbst f ist erstaunlicherweise nicht die energetisch günstigste Konformation (ca. 3 kcal/mol über dem Minimum), sondern c'. Die Konformation f läßt sich zu dem lokalen Minimum der Konformation f' minimalisieren, das ca. 2.2 kcal/mol über dem absoluten liegt. Im Gegensatz zu c errechnen sich für c' mit den Dipollängen $l_1 - l_4$ stets bathochrome Verschiebungen für die intensivere Teilbande : $\lambda_{\text{mono}} = 253 \text{ nm}$

$l_1 = 1.92 \text{ \AA}$	258 nm / 248 nm
$l_2 = 2.4$	261 / 246
$l_3 = 4.9$	255 / 251
$l_4 = 6.2$	254 / 252

Das relative Intensitätsverhältnis der Teilbanden beträgt dabei $E_{\text{batho}} / E_{\text{hypso}} = 1.9/1$.

Für f' ergibt sich : $\lambda_{\text{mono}} = 253 \text{ nm}$

$l_1 = 1.92 \text{ \AA}$	248 nm / 259 nm
$l_2 = 2.4$	245 / 262
$l_3 = 4.9$	245 / 261
$l_4 = 6.2$	242 / 265

mit einem Verhältnis von 52/1 für die Intensität der hypsochromen zu der der

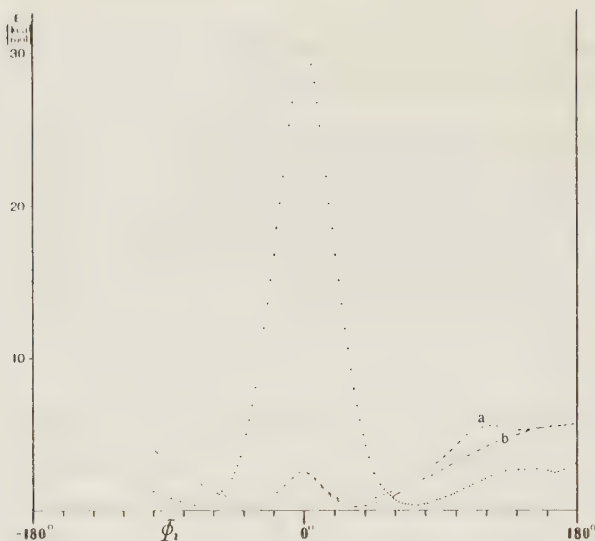


Abb. 11. Die relative Konformationsenergie von 11a (...) als Funktion des Torsionswinkels $\tilde{\Phi}_2$, $\tilde{\Phi}_1$ und $\tilde{\Phi}_3$ wurden dabei minimallisiert. Kurve a (----) zeigt den Energieverlauf des Dianthryldisulfid 12 als Funktion von $\tilde{\Phi}_2$ ($\tilde{\Phi}_1 = 90^\circ$, $\tilde{\Phi}_3 = -90^\circ$; werden $\tilde{\Phi}_1$ und $\tilde{\Phi}_3$ minimallisiert, so erhält man Kurve b (Erklärung s. Text).

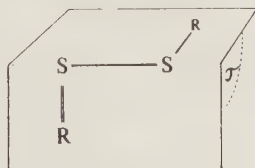
bathochromen Teilbande. Nimmt man also an, daß in erster Linie die Konformation c' neben wenig f' in Lösung vorliegt, so ergäbe dies eine intensivere Bande zwischen 255 - 261 nm und eine zweite, die sich aus einer bei 246 - 251 und einer bei 245 - 248 nm zusammensetzt, d. h. letztere wäre breiter. Dies Ergebnis stimmt sehr gut mit dem beobachteten überein. Die Ergebnisse der Konformationsenergie-Analyse bestätigen also die aus der Wechselwirkung der ausgedehnten Dipole abgeleiteten Konformationen für 11a. Die weniger strukturierte Bande, die für 11b beobachtet wird, lässt die Deutung zu, daß hier eine größere Zahl von verschiedenen Konformationen in Lösung vorliegen.

Dieses Ergebnis wird aber auch dadurch unterstützt, daß man bei Raumtemperatur eine Fluoreszenz beobachtet, die sich aus zwei verschiedenen Typen zusammensetzt: eine, die einer schwachen Excimer-Fluoreszenz entspricht und eine andere, die für eine Fluoreszenz eines monomeren Anthracens typisch ist^{26,31)}. Erstere entspräche der Konformation c', bei der ein teilweises Übereinanderliegen der Anthraceneinheiten ermöglicht wird, wie es für eine Excimer-Fluoreszenz vorausgesetzt wird, letztere wäre mit f' im Einklang.

9,9'-Dianthryl-disulfid (12):

Wie einleitend erwähnt, ist ebenfalls im Absorptionsspektrum des Dianthryl-disulfids 12 eine deutliche Aufspaltung von $\sim 1064 \text{ cm}^{-1}$ der Bande im Bereich von 250 - 260 nm zu erkennen, die bei dem monomeren Derivat 13 nicht auftritt ³⁵). Die hypsochrome Teilbande bei 253 nm ($\log \epsilon = 5.59$) ist dabei geringfügig intensiver als die bathochrome bei 260 nm ($\log \epsilon = 5.58$). Dies bedarf einer Deutung im geführten Sinn.

Der Einfachheit halber wird für diese Thioverbindung in erster Näherung der Anthracenchromophor unverändert mit dem in den anderen Dimeren gleichgesetzt, die gleichen Dipollängen $l_1 - l_4$ und damit auch die errechneten Werte für $\frac{\epsilon^2}{D}$ beibehalten. Es werden die gleichen Konformationen berechnet, wie für das Dianthrylethan 11a, da auch hier, ähnlich wie bei 11a, die Rotation um die S-S-Bindung die energetisch günstigste Konformationsänderung darstellt. Als Grundlage für die Bindungslängen und -winkel der Disulfan-Brücke dienten die durch Elektronenbeugung und Mikrowellenspektroskopie ermittelten Werte für das Dimethyldisulfan (CH_3SSCH_3) : $d_{\text{SS}} = 2.03 \text{ \AA}$, $d_{\text{CS}} = 1.81 \text{ \AA}$, $\angle(\text{CSS}) = 103^\circ$ ³⁶).



In Abbildung 11a ist die Aufspaltung der Bande als Funktion des Torsionswinkels φ_2 mit den dazugehörigen Intensitätsverhältnissen für die Dipollängen $l_1 - l_4$ dargestellt. Nimmt man nur die beobachtete Differenz ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$) zwischen hypsochromer und bathochromer Teilbande als Grundlage, so würden nur Konformationen mit einem Torsionswinkel φ_2 zwischen $\sim 40^\circ - 70^\circ$ und $\sim 110^\circ - 180^\circ$ diese Aufspaltung ergeben. Allerdings wäre bei diesen Winkeln nicht das Intensitätsverhältnis von 1.02/1.0 zu beobachten, sondern es resultierten nur eine intensive Bande mit einer Schulter. Im Bereich von $\sim 40^\circ - 70^\circ$ läge diese Schulter entweder hypsochrom oder bathochrom, während sie im Bereich von $110^\circ - 180^\circ$ nur bathochrom verschoben wäre. Das beobachtete Intensitätsverhältnis ist am besten mit einem Torsionswinkel $\varphi_2 \approx 90^\circ$ im Einklang, wofür sich aber eine deutlichere Aufspaltung von $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$

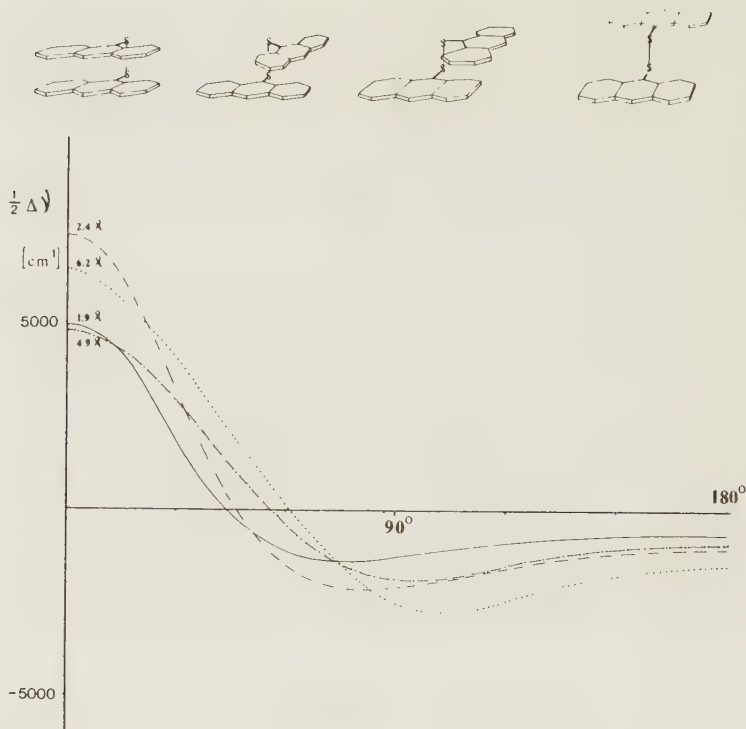


Abb. 12a

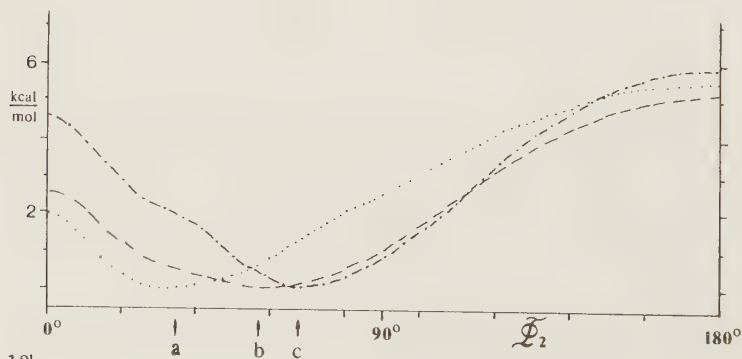


Abb. 12b

Abb. 12a. $\frac{1}{2} \Delta \nu = \nu_{\text{dimer}} - \nu_{\text{mono}}$ des Dianthryldisulfids 12 in Abhängigkeit des Torsionswinkels ϕ_2 für die ausgedehnten Dipole $l_1 - l_4$ in „in-Phase“-Anordnung bei $\phi_2 = 0^\circ$.

Abb. 12b. Verlauf der Konformationsenergie von 12 als Funktion von ϕ_2 (.....; $\tilde{\phi}_1$ und $\tilde{\phi}_3$ minimiert) unter Hinzufügen der 3p-3p-Orbitalwechselwirkungsenergie der S-S-Bindung nach Abb. 14 (b: Rotationsbarriere ($\tau = 0^\circ$) mit 2.5 kcal/mol und c: mit 5.0 kcal/mol angenommen).

(für $l_1 = 1.92 \text{ \AA}$) bis max. 5000 cm^{-1} (für $l_4 = 6.2 \text{ \AA}$). Diese Abweichung kann eine Folge der Ungenauigkeit der in Lösung wirklich vorliegenden Konformation sein. Dies lässt sich z.B. sehr deutlich an den in Tabelle 2 angegebenen Rechnungen für 12 zeigen. So errechnet sich für die Konformation $\tilde{\varphi}_1 = 90^\circ$, $\tilde{\varphi}_2 = 70^\circ$, $\tilde{\varphi}_3 = 90^\circ$ eine deutlich größere Aufspaltung als für die sehr ähnliche Konformation ($\tilde{\varphi}_1 = 85^\circ$, $\tilde{\varphi}_2 = 72^\circ$, $\tilde{\varphi}_3 = 94^\circ$), in der die Anthraceneinheiten geringfügig zueinander verdreht sind.

Es ist zu beachten, daß die Bande des entsprechenden Monomeren 13 eine starke hypsochrome Schulter hat. Dies würde bei einer Superposition zweier dieser Kurvenformen gleicher Intensität eine intensivere hypsochrome Teilbande ergeben. Dies ist in Abbildung 12 dargestellt, die die Superposition zweier gleicher Banden mit hypsochromer Schulter in Abhängigkeit ihres Abstandes zueinander zeigt. Danach sollte also die hypsochrome Teilbande eine geringere Intensität als die bathochrome aufweisen, obwohl in der Superposition dann eine intensivere hypsochrome beobachtet wird. Dies bedeutet, daß der Torsionswinkel kleiner als 90° ist.

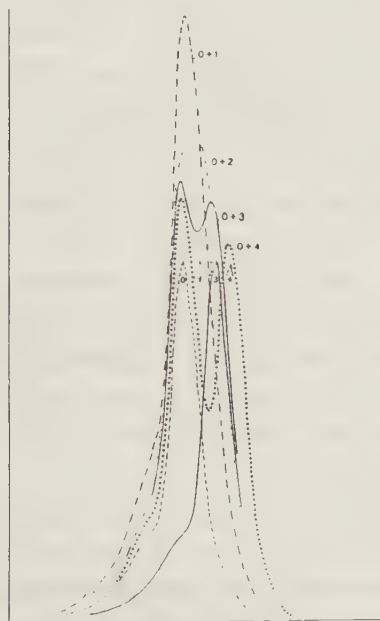


Abb. 13. Superposition (0+1, 0+2, 0+3, 0+4) zweier identischer Kurven mit schwacher hypsochromer Schulter in Abhängigkeit ihres Abstandes 1 - 4 von Position 0.

Zur weiteren Überprüfung dieses Modells wurde die Konformationsenergie von 12 mit den in Tabelle 2 angegebenen Bindungslängen und Winkeln analog zu 11a berechnet. Da sich in 12 die Stellung der Anthracenebenen, d.h. $\tilde{\varphi}_1$ und $\tilde{\varphi}_3$, ähnlich verhält wie in 11a, wurde die Energie von 12 in Abhängigkeit von $\tilde{\varphi}_2$ berechnet. Dabei wurde die Stellung der beiden Anthraceneinheiten minimiert (vgl. Abb. 10, Kurve b). Hierbei bleiben die Ebenen der Chromophore zueinander mehr oder weniger planparallel, da $\tilde{\varphi}_1$ und $\tilde{\varphi}_3$ nur um maximal $\pm 6^\circ$ von 90° abweichen. Nach der Rechnung liegt das globale Energieminimum bei $\tilde{\varphi}_2 = 34^\circ$. Ändert man den Bindungswinkel an den S-Atomen von 103° auf 106° , so verlagert sich das Minimum auf $\tilde{\varphi}_2 = 22^\circ$. Dies steht im Gegensatz zu 11a, wo das Minimum bei $\tilde{\varphi}_2 = 72^\circ$ liegt. Auch ist die Konformation a, die bei 11a ca. 30 kcal/mol über dem absoluten Minimum liegt, bei 12 mit nur 2,3 kcal/mol erheblich günstiger (vgl. Abb. 10). Allerdings würde dieses Energieminimum bei $\tilde{\varphi}_2 = 22^\circ$ bzw. 34° eine eindeutig hypsochrom verschobene Absorptionsbande bei etwa 240 nm mit einer sehr schwachen bathochromen Schulter erzeugen (vgl. Abb. 11 a).

Da diese Konformationsenergie nur durch die kugelsymmetrisch betrachteten Wechselwirkungskräfte der Atome berechnet wurde, sind noch mögliche Orbitalwechselwirkungen zu berücksichtigen. Denn Untersuchungen über die Molekülstruktur des H_2S_2 und des CH_3SSCH_3 ergaben, daß der Diederwinkel im ersteren $\tau = 90,6^\circ$ und im letzteren $\tau = 84^\circ$ beträgt³⁶⁾.

Dies wird darauf zurückgeführt, daß in den beiden S-Atomen je ein freies Elektronenpaar in einem 3p-Orbital verbleibt. Dieses steht senkrecht zu den beiden anderen Bindungen des Schwefels. Auf Grund der Größe und der starken Abstoßung dieser besetzten p-Orbitale sind Anordnungen mit den Diederwinkeln $\tau = 0^\circ$ und 180° erheblich energetisch ungünstiger als bei $\tau = 90^\circ$ bzw. 270° , bei denen die p-Orbitale der beiden benachbarten S-Atome orthogonal zueinander stehen. Für die Rotationsbarriere wurden Werte zwischen 2 — 6,5 kcal/mol ermittelt³⁶⁾ (vgl. Abb. 13).

Macht man den einfachen rechnerischen Ansatz, daß diese τ -abhängige 3p-3p-Orbitalwechselwirkungsenergie der S-S-Bindung aus Abbildung 13 der errechneten Konformationsenergie von 12, wie sie in Abbildung 10 dargestellt ist, noch überlagert werden muß, so ergibt sich der Energieverlauf der Abbildung

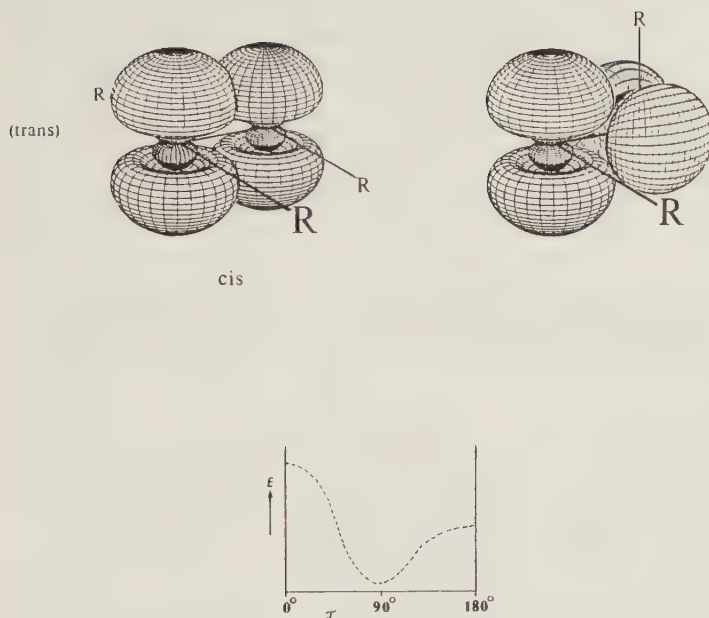


Abb. 14. Stellung der mit je einem freien Elektronenpaar besetzten 3p-Orbitale der Schwefelatome im RSSR; links: $\tau = 0^\circ$ bzw. 180° , rechts: $\tau = 90^\circ$.
Diagramm: die dazugehörige relative Gesamtenergie in Abhängigkeit des Torsionswinkels ³⁶⁾.

11b. Wird die Rotationsbarriere ($\tau = 0^\circ$) der S-S-Bindung mit 2.5 kcal/mol angenommen und der zu Abbildung 13 entsprechende τ -abhängige Energieverlauf angenommen, so ergibt sich ein Energieminimum bei etwa $\tilde{\Phi}_2 = 56^\circ$ (Abb. 11b, Position b). Nimmt man den höheren Wert von 5 kcal/mol für die Rotationsbarriere einer S-S-Bindung an, so liegt dieser Winkel bei etwa $\tilde{\Phi}_2 = 70^\circ$ (Abb. 11b, Position c). Dieses Minimum ist mit dem in Tabelle 2 berechneten ($\tilde{\Phi}_1 = 84^\circ$, $\tilde{\Phi}_2 = 72^\circ$, $\tilde{\Phi}_3 = 96^\circ$) im Einklang. Es erklärt auch die große Ähnlichkeit dieser aufgespaltenen Absorptionsbande mit der des Dianthrylethans 11a, das eine sehr ähnliche Konformation einnimmt.

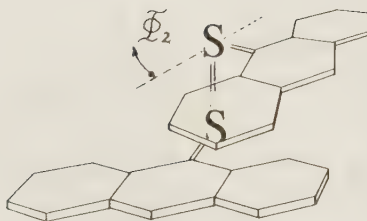


Abb. 15. Energetisch günstige Konformation des Dianthryldisulfids **12** unter Berücksichtigung der Wechselwirkung der 3p-Orbitale der S-Atome, die mit je einem freien Elektronenpaar besetzt sind ($\angle_2 \approx 70^\circ$).

Nebenbei sei erwähnt, daß dieses Modell aber auch eine befriedigende Erklärung für das bei 77°K beobachtete Spektrum des Photodissoziationsproduktes von Di-anthracen (in dem zwei ekliptisch übereinanderliegende Anthracenmoleküle in 9- und 10- Position kovalent verbunden sind) liefert. Für dieses „ sandwich-Dimere“ wird eine planparallele Anordnung der beiden Ebenen angenommen³⁷⁾. Für die dabei auftretende hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande des $^1A_{1g} - ^1B_{3u}$ Überganges lieferte bisher nur die Anwendung des Modells der transannularen Wechselwirkung, deren quantenchemische Berechnungen eine Überlappung der Elektronenwolken berücksichtigt,⁸⁾ eine qualitative Deutung.

Nimmt man einen Abstand der beiden Anthracenebenen von 3.5 Å an und verschiebt beide in Längsrichtung um 1.5 Å, so daß diese in Bezug auf die Abstoßung durch die p-Orbitale in eine verhältnismäßig energetisch günstige Position gelangen, so errechnet sich eine hypsochrome Verschiebung $\frac{1}{2} \Delta \nu$ mit der von den Dipollängen $l_1 - l_4$ abhängigen Lage der Banden: $\lambda_{\text{mono}} = 252 \text{ nm}$, $39\,680 \text{ cm}^{-1}$) $\frac{1}{2} \Delta \nu$

$l_1 = 1.92 \text{ Å}$	2 610	236 nm (42 300 cm^{-1})
$l_2 = 2.4$	4 220	228 nm (43 900 cm^{-1})
$l_3 = 4.9$	3 700	231 nm (43 380 cm^{-1})
$l_4 = 6.2$	5 190	223 nm (44 900 cm^{-1})

Es wird also eine stärkere hypsochrome Verschiebung berechnet als zu beobachten ist (2100 cm^{-1}). Auch hier sollte die für die Anthracenophane 2 und 4 geäußerte

Annahme zutreffen, wonach die Dielektrizitätskonstante D des zwischen den koppelnden Einheiten liegenden Mediums größer als bei dem für die Bestimmung des $\frac{\epsilon^2}{D}$ - Wertes verwendeten Anthracenophans $\frac{1}{2}$ ist. Dadurch fällt die hypsochrome Verschiebung geringer aus.

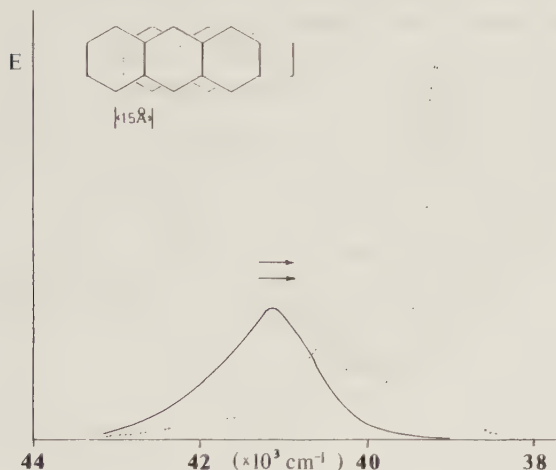


Abb. 16. Absorptionsspektrum des „sandwich“-artigen dimeren Aggregates von Anthracen (—) in Methylcyclohexan bei 77K und des monomeren Anthracens (....)³⁷⁾.

Aber auch für die verdrehten „sandwich-Dimere“ des 9,10-Dichlor- und des 9,10-Dibromanthracens, die sich bei etwa 77°K bilden¹⁶⁾, wird eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Bandenlagen und -intensitäten gefunden. Es wird vermutet, daß diese eine Struktur einnehmen ähnlich der im Kristall¹⁶⁾. In diesen liegen die Moleküle auf Grund der sterischen Behinderung der großen Substituenten paarweise in der dargestellten Art übereinander. Die beiden Ebenen sind planparallel und haben einen Abstand von 3.52 Å. Nimmt man diese Geometrie als Grundlage, so berechnet sich für die Aufspaltung $\Delta\nu$ der „in-Phase“- und „gegen-Phase“-Anordnung der beiden Dipole in Abhängigkeit der Dipollängen $l_1 - l_4$:

$l_1 = 1.92 \text{ Å}$	$\Delta\nu = 2120 \text{ cm}^{-1}$
$l_2 = 2.4$	2080 "
$l_3 = 4.9$	3330 "
$l_4 = 6.2$	4410 "

Das Intensitätsverhältnis beträgt $E_{\text{hypso}}/E_{\text{batho}} = 3/1$. Die beobachtete Breite der Banden deutet darauf hin, daß die Lage der Chromophore nicht einheitlich ist.

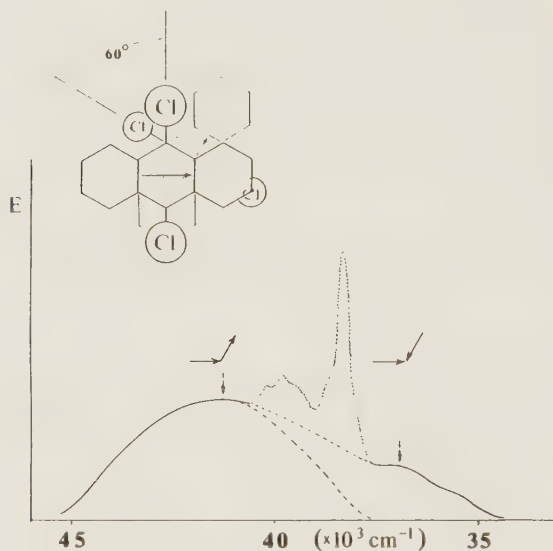


Abb. 17. Absorptionsspektrum des dimeren Aggregates von 9,10-Dichloranthracen (—) bei 77 K in Isopentan-Methylcyclohexan mit monomeren Bestandteilen (....) ¹⁶⁾.

Es sei darauf hingewiesen, daß mehrfach betont wird, daß im großen und ganzen die Absorptionsspektren der kovalent verbundenen Anthracenderivate den vergleichbaren Monomeren entsprechen und deshalb eine merkliche Wechselwirkung zwischen diesen nicht besteht ^{26,33,35)}. Dies kann so nicht zutreffen, da schon, wie man leicht sehen kann, das Absorptionsspektrum des 1,2-Di(9-anthryl)ethans 11a sich deutlich von dem des äquivalenten 9-Methylanthracens ³⁸⁾ im Bereich um 260 nm unterscheidet. Eine deutliche Differenz, nämlich eine Aufspaltung der Absorptionsbande, ist auch bei der dimeren Thioverbindung 12 gegenüber dem Monomeren zu erkennen, obwohl auch hier davon ausgegangen wurde, daß eine transannulare Wechselwirkung der benachbarten Chromophore als nicht wahrscheinlich angesehen wird ³⁵⁾.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß das von Czikkely, Försterling und Kuhn für die Interpretation von aggregierten Farbstoffmolekülen angewandte einfache Modell der Wechselwirkung ausgedehnter Dipole⁵⁾ durch den Vergleich der Absorptionsspektren von kovalent verbundenen Anthracenchromophoren sehr gut bestätigt werden kann. Es konnte aber auch umgekehrt gezeigt werden, daß sich aus der Form der Banden, die aus einer Wechselwirkung der beiden dicht benachbarten Chromophore resultieren, Rückschlüsse auf die in Lösung vorliegenden Konformationen gemacht werden können. Bedenkt man, daß man lediglich mit einem Dreidingmodell, der Länge des Dipols des Übergangsmomentes, den leicht zu messenden Abständen a_1 , a_2 , a_3 und a_4 und mit einfachstem Rechenaufwand diese gute Übereinstimmung erzielen kann, so liegt hiermit ein einfaches, gut zu handhabendes Modell zur Bestimmung der Orientierung auch kovalent verbundener Chromophore vor, das selbst bei der Ungenauigkeit der Bestimmung von $\frac{f^2}{D}$ und der Länge l des ausgedehnten Dipols halbquantitative Aussagen zuläßt.

LITERATURVERZEICHNIS

1. a) S. Imajo, A. Kato, K. Shingu und H. Kuritani, Tetrahedron Lett. 22, 2179 (1981).
b) J.R. Froines und P.J. Hagerman, Chem. Phys. Lett. 4, 135 (1969).
c) M. Gouterman, D. Holten und E. Lieberman, Chem. Phys. 25, 139-153, (1977).
2. V. Czikkely, G.Dreizler, H.D. Försterling, H. Kuhn, J. Sondermann, P. Tillmann und J. Wiegand, Z. Naturforsch. 24 a, 1821-1830, (1969).
3. M. Kasha, H.R. Rawls und M. Asharf El-Bayoumi, Pure Appl. Chem. 11, 371 (1965).
4. a) R. L. Fulton und M. Gouterman, J. Chem. Phys. 41, 2280-2286 (1964);
b) J. Koutecky, persönliche Mitteilung.
5. V. Czikkely, H.D. Försterling und H. Kuhn, Chem. Phys. Lett. 6, 207 (1970).
6. V. Czikkely, H.D. Försterling und H. Kuhn, Chem. Phys. Lett. 6, 11-14 (1970).
7. N. Harada, Y. Takuma und H. Uda, Bull. Chem. Soc. Japan 50, 2033-2038 (1977).
8. J. Koutecky und J. Paldus, Tetrahedron 19, Suppl. 2, 201-221 (1963).
9. a) A. Wada und J. Tanaka, Acta.Cryst. B 33, 355-360 (1977);
b) T. Toyoda und S. Misumi, Tetrahedron Lett. 1978, 1479-82;
c) H. Hope, J. Bernstein und K.N. Trueblood, Acta.Cryst. B 28, 1733 (1972).
10. T. Hayashi, N. Mataga, Y. Sakata, S. Misumi, M. Morita und J. Tanaka, J. Am. Chem. Soc. 98, 5910-5913 (1976).
11. a) N. Harada, Y. Takuma und H. Uda, J. Am. Chem. Soc. 100, 4029-4036 (1978).
b) M. Gouterman, J. Chem Phys. 30, 1139-1161 (1959).
c) H. Kuhn, J. Chem. Phys. 29, 958-959 (1958);
H. Kuhn und W. Huber Helv.Chim. Acta 42, 363-386 (1959).
12. R. Grinter und S.F. Mason, Trans. Faraday Soc. 60, 274 (1964).

13. a) M. Morita, T. Kishi, M. Tanaka, J. Tanaka, J. Ferguson,
Y. Sakata, S. Misumi, T. Hayashi und N. Mataga, Bull. Chem. Soc.
Japan 51, 3449-3457 (1978);
b) T. Toyoda, J. Otsubo, T. Otsubo, Y. Sakata und S. Misumi,
Tetrahedron Lett. 1972, 1731-1734 ;
c) A. Iwama, T. Toyoda, M. Yoshida, T. Otsubo, Y. Sakata und
S. Misumi, Bull. Chem. Soc. Japan 51, 2988 (1978).
14. M. Nicol, J. Swain, Y. Shum, R. Merin und R.H.H. Chen, J. Chem.
Phys. 48, 3587 (1968).
15. T. Toyoda und S. Misumi, Tetrahedron Lett. 1978, 1479.
16. E.A. Chandros und J. Ferguson, J. Chem. Phys. 45, 3554 (1966).
17. a) J.R. Froines und P.J. Hagerman, Chem. Phys. Lett. 4, 135 (1969);
b) H.H. Wasserman u. P.M. Keehn, J. Am. Chem. Soc. 91, 2374 (1969);
c) M. Haenel und H.A. Staab, Chem. Ber. 106, 2212 (1973).
18. a) H.A. Staab und R.G.H. Kirrstetter, Liebigs Ann. Chem. 1979, 886;
b) T. Hayashi, N. Mataga, T. Umemoto, Y. Sakata und S. Misumi,
J. Phys. Chem. 81, 424 (1977).
19. A. Iwama, T. Toyoda, T. Otsubo und S. Misumi, Tetrahedron Lett.
1973, 1725-1728.
20. a) J.H. Golden, J. Chem. Soc. 1961, 3741;
b) H. Shizuka, Y. Ishii, M. Hoshino und T. Morita, J. Phys. Chem.
80, 30-32 (1976).
c) J. Ferguson, M. Morita und M. Puza, Chem. Phys. Lett. 49, 265
(1977).
21. N. Harada, Y. Takuma und H. Uda J. Am. Chem. Soc. 100, 4029-4036
(1978).
22. E. Clor und Ch. Marschalk Bull. Soc. France 1950, 444.
23. O. Ito und M. Hatano, J. Am. Chem. Soc. 96, 4375 (1974).
24. F. Schneider und E. Lippert, Ber. d. Bunsengesellschaft 72, 1155
(1968).
25. D.E. Applequist und D.J. Swart, J. Org. Chem. 40, 1800 (1975).
26. W.R. Bergmark, G. Jones, T.E. Reinhardt und A.M. Halpern,
J. Am. Chem. Soc. 100, 6665 (1978).

27. Die Konformationsenergie ist die Summe von nichtbindenden und elektrostatischen Wechselwirkungen deren empirische Potential-Energie-Funktionen und Energieparameter nach Momany et al. ^{27a}) mit einem weiterentwickelten FORTRAN-Programm ^{27b}) berechnet wurden.

27. a.) M.J. Browman, L.M. Carruthers, K.L. Kashuba, F.A. Momany, M.S. Pottle, S.P. Rosen, S.M. Rumsey und H.A. Scheraga (1975) Quantum Chemistry Program Exchange No. 286, Chemistry Department Indiana University USA.

- b.) G. Barnickel, Fortran-Program for the Calculation of the Conformational-Potential-Energy (CPE), Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin.

28. J. Iball und J.N. Low, Acta. Cryst. B 30, 2203 (1974).

29. R. Livingston und K.S. Wei, J. Am. Chem. Soc. 89, 3098-3100 (1967).

30. J. Ferguson und M. Puza, Chem. Phys. Lett. 53, 215 (1978).

31. T. Hayashi, T. Suzuki, N. Mataga, Y. Sakata und S. Misumi, J. Phys. Chem. 81, 420, (1977).

32. B.F. Anderson, J. Ferguson, M. Morita und G.B. Robertson, J. Am. Chem. Soc. 101, 1832-1840 (1979).

33. T. Hayashi, T. Suzuki, N. Mataga, Y. Sakata und S. Misumi, Chem. Phys. Lett. 38, 599 (1976).

34. J. Ferguson, M. Morita und M. Puza, Chem. Phys. Lett. 42, 288 (1976).

35. M. Zander und R.B. Zellerhof, Z. Naturforsch. 34a, 664-666 (1979).

36. a.) R. Streudel, Angew. Chem. 87, 683-692 (1975);
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 655 (1975).

- b.) D.B. Boyd, Int. J. Quantum Chem.: Quantum Biology Symp. No. 1, 13-19 (1979).

37. E.A. Chandros, J. Ferguson und E.G. Mc Rae, J. Chem. Phys. 45, 3546 (1966).

38. D. Mosnaim, D.C. Nonhebel und J.A. Russel, Tetrahedron 25, 3485-3492 (1969).

39. DMS, UV-Atlas organischer Verbindungen, Vol. II E2/T1, Verlag Chemie Weinheim,

EINE ELEKTRONENSPEKTROSKOPISCHE DEUTUNG DER KONFORMATION DIMERER PORPHINDERIVATE MIT HILFE DES MODELLS DER WECHSELWIRKUNG AUSGEDEHNTER DIPOLE

Zusammenfassung

Diphenyl- und Triphenylmethananaloge Derivate des meso-Tetramethylporphins (1a - h), sowie über eine Methylenbrücke verbundene dimere Porphine (2a - 3i) werden elektronenspektroskopisch untersucht. Die Dimeren zeigen infolge von Excitonen-Kopplung eine intensive Aufspaltung der Soretbande. Das von H.Kuhn, H.D.Försterling und Mitarbeitern für Farbstoffaggregate angewandte Modell der Wechselwirkung ausgedehnter Dipole wird auf die vierwertigen Kationen und die Metallkomplexe dieser dimeren Porphine übertragen. Es lässt sich zeigen, daß die semiempirische Anwendung dieses Modells eine sehr gute Übereinsimmung des berechneten mit dem beobachteten Verlauf der aufgespaltenen Soretbande ergibt. Danach bestimmt die energetisch günstigste Konformation der verbrückten Porphinchromophore die Form der Soretbande. Dies wird durch Konformations-Energie-Berechnungen unterstützt. Die Aufspaltung der Soretbande wird auch von der Art des Lösungsmittels beeinflusst. Hierfür wird sowohl der konformative Einfluß der Abweichung des Porphinringes von der vollständigen Planarität als auch im Falle der vierwertigen Kationen der Einfluß der „Ionenatmosphäre“ der Anionen diskutiert.

Zur weiteren Überprüfung wurde dieses einfache Modell auf alle literaturbekannten vierwertigen Kationen und einige Metallkomplexe dimerer Porphine angewandt, die sowohl nebeneinander als auch cyclophanartig verbunden sind. Auch für diese wurde eine gute Übereinstimmung und Bestätigung dieses einfach zu handhabenden Modells gefunden.

Die Kenntnis der Struktur von Porphin- beziehungsweise Chlorophyll-aggregaten ist eine wichtige Voraussetzung für den Einblick in den Mechanismus des Photosyntheseapparates ¹⁻⁶⁾, vor allen Dingen für den Transport der Anregungsenergie. Von besonderem Interesse ist die starke Rotverschiebung des Photosystems I (P700), die einem speziellen Dimerenaggregat des Chlorophyll a - monohydrats ($\text{Chla} \cdot \text{H}_2\text{O}$)₂ zugeschrieben wird ^{7,8)}. Eine vielverwendete aufschlußreiche Methode für eine Aussage über die Lage der Porphinringe zueinander ist die Kernresonanz- sowie die Elektronenspinresonanzspektroskopie ⁹⁻¹²⁾. Untersucht wird aber auch die Möglichkeit, auf Grund der Elektronenspektren eine Aussage über die Form von Porphinaggregaten zu machen ^{7,8)}.

Als besonders geeignet erscheinen dafür miteinander kovalent verknüpfte Porphine, die zwangsweise aggregierte Moleküle darstellen. So sind in letzter Zeit eine Reihe dimerer und trimerer Porphine synthetisiert worden, bei denen die Porphinringe durch bewegliche kovalente Brücken sowohl cyclophanartig übereinander ¹¹⁻¹⁸⁾, wie auch nebeneinander zu liegen kamen ¹⁹⁻²⁶⁾. Ebenso sind einige μ -oxo-verknüpfte Ge-, Sn- ²⁷⁾ und Sc-Metallkomplexe ²⁸⁾, sowie auch Polymere erwähnt, in denen die Porphinringe durch axiale Substituenten am zentralen Metallion sandwichartig zusammengehalten werden ^{27,29)}.

Für die nebeneinander verknüpften Porphindimere wurde von M. Gouterman und Mitarbeitern ³⁰⁾ und für die cyclophanartigen von C.K. Chang eine grobe qualitative Interpretation angedeutet ¹²⁾. Eine genauere Deutung der Spektren, die den hier beschriebenen teilweise ähnlich sind, konnte nicht gegeben werden, da hierfür eine detaillierte Kenntnis der Konformation dieser Moleküle nötig ist ^{11,30)}. Für sandwichartige μ -oxo-verknüpfte dimere Sc-Komplexe wurde eine Interpretation mit Hilfe des Excitonen-Modells vorgenommen und die Lage der Banden berechnet ²⁸⁾.

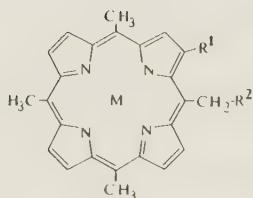
In dieser Arbeit wird nun eine Möglichkeit angedeutet, die Elektronenspektren dimerer Porphine, die über eine kurze Brücke miteinander verknüpft sind, in Abhängigkeit ihrer Abstände und ihrer Konformation zueinander zu interpretieren. Dafür wird das von Czikkely, Försterling und Kuhn abgeleitete einfache Modell ³¹⁾ der Wechselwirkung ausgedehnter Dipole aggregierter Farbstoffmoleküle verwendet. Wie mit Hilfe von kovalent verbundenen dimeren Anthracenderivaten, deren Konformation mehr oder weniger exakt bekannt war, gezeigt werden konnte, liefert dieses einfach zu handhabende Modell eine gute Übereinstimmung von experimentellen und berechneten Absorptionsbanden ³²⁾.

Die Elektronenspektren der neu synthetisierten Porphindimere 3a - h ³³⁾ ergaben eine auffallende Veränderung der Soretbande. Die schon früher beobachtete Verbreiterung dieser Bande bei den unsymmetrischen Diporphinylmethanen 2b und 2c wurde anfänglich als Summe zweier dicht beieinander liegender Einzelbanden interpretiert, wobei die 425 nm- Bande dem rein meso- substituierten und die bei 431 nm liegende Bande dem zusätzlich in β -Position substituierten Porphinring zugeordnet wurde ²³⁾. Diese Interpretation trifft so nicht zu, da bei den symmetrischen Diporphinylmethanen der Struktur 3 dann nur eine Bande erscheinen dürfte. Wie sich aber zeigte, spaltet die Soretbande der Verbindungen 3a - h ebenfalls auf. Dies wurde ebenso an ähnlich verknüpften Porphindimeren beobachtet, wenn auch nicht in dieser ausgeprägten Form ³⁰⁾, da die Soretbande lediglich bei der protonierten Form der Dimeren zwei getrennte Einzelbanden zeigt.

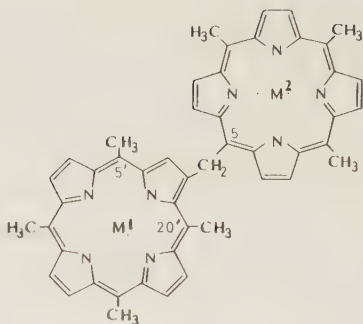
Um einen weiteren Einblick in diese Erscheinung zu bekommen, wurden die metallfreien Porphinderivate der Strukturen 1, 2 und 3, die durch kurze Behandlung der Metallkomplexe mit halbkonzentrierter Schwefelsäure erhältlich sind, ebenfalls elektronenspektroskopisch untersucht.

Spektroskopische Beobachtungen

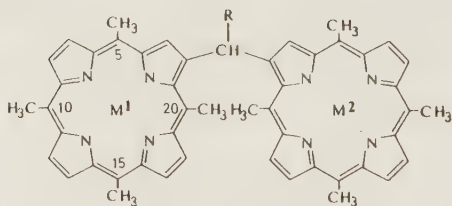
Wie der Tabelle 1 und der Abbildung 1 zu entnehmen ist, zeigen die Elektronenspektren der monomeren meso-Tetramethylporphinderivate 1d - h sowie der Stammverbindung 1a - c keinen außergewöhnlichen Bandenverlauf. Dieser gleicht sehr stark dem des meso-Tetraphenylporphin bzw. meso-Tetratolylporphins ³⁴⁾, sowohl in der Form der freien Base (TPP)H₂ als auch des zweiwertigen Kations (TPP)H₄²⁺ im sauren Medium. Während die Q-Banden der freien Base (TMP)H₂ 1a im Verhältnis zum (TPP)H₂ geringfügig bathochrom verschoben sind, ist die Soretbande (B- Bande) geringfügig hypsochrom verschoben. Beim Nickel-Komplex 1b ist die Q(0,0) Bande wie beim (TPP)Ni im Gegensatz zur intensiveren Q(1,0) nur als schwache Schulter zu beobachten, während z. B. beim Nickel-oktaethylporphin diese Bande erheblich intensiver als die Q(1,0) Bande ist. ³⁵⁾ Im sichtbaren Bereich ändert sich das Spektrum des (TMP)H₂ 1a dahingehend, daß aus den zwei Banden der D_{4h}-Symmetrie der Metallkomplexe (TMP)Pd 1c und (TMP)Ni 1b durch die beiden zentralen H-Atome in 1a vier Banden der D_{2h}-Symmetrie entstehen. So spaltet für die freie Base (TMP)H₂ Q(0,0) in Q_x(0,0) (663 nm) und Q_y(0,0) (556 nm) mit den dazugehörigen Schwingungsübergängen



1	M	R^1	R^2
a	2H	-H	-H
b	Ni	-H	-H
c	Pd	-H	-H
d	2H	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	-H
e	Ni	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	-H
f	2H	$\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	-H
g	Ni	$-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	-H
h	Ni	-H	$-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$



2	M^1	M^2
a	2H	2H
b	Ni	Ni
c	Pd	Ni



3	M^1	M^2	R
a	2H	2H	-H
b	Ni	Ni	-H
c	2H	Ni	-H
d	2H	2H	$-\text{CH}_3$
e	Ni	Ni	$-\text{CH}_3$
f	2H	Ni	$-\text{CH}_3$
g	2H	2H	$-\text{C}_6\text{H}_5$
h	Ni	Ni	$-\text{C}_6\text{H}_5$
i	2H	Ni	$-\text{C}_6\text{H}_5$

$Q_X(1,0)$ (602 nm) und $Q_Y(1,0)$ (519.5 nm) auf. Hierbei liegt z.B. der erlaubte Dipolübergang für Q_X parallel zu den sich gegenüberstehenden inneren H-Atomen³⁶⁾. Es sollte aber nicht unerwähnt bleiben, daß die $Q_Y(1,0)$ - Bande bei 519.5 nm offensichtlich aus zwei überlagerten Übergängen besteht. Dies ist sowohl an der auffallend größeren Halbwertsbreite von $\Delta\lambda_{1/2} = 24.5$ nm gegenüber 19.5 nm der $Q_Y(0,0)$ - bzw. 18 nm der $Q_X(0,0)$ - Bande festzustellen, als auch daran, daß die

Tabelle 1. Absorptionsmaxima der meso-Tetramethylporphinderivate $\underline{1a-g}$, $\underline{2a-c}$ und $\underline{3a-h}$.

Verbin- dung	Solvens	λ_{max} , nm (lg ϵ)	Soret									
$\underline{1a}$	CHCl ₃	301 (3.99)	363.5 (4.18)	400 (4.78)	416.5 (5.42)	[11.5] ^{b)}	484 (3.51)	519.5 (4.03)	556 (3.38)	602 (3.55)	663 (3.70)	
	CHCl ₃ / CF ₃ CO ₂ H	---	320 (4.62)	404 (4.86)	421 (5.54)	[11.5]	---	---	564 (3.98)	633 (4.34)	---	
	H ₂ SO ₄	---	324 (4.20)	399 (4.74)	414 (5.56)	[11]	---	540 (3.50)	578 (3.90)	627 (4.25)	---	
	HCl (konz.)				421	[12.8]	---		565.5	634		
	CHCl ₃ /EtOH (1:1) + 0.5% HCl				428.7	[12.8]	---	552	567	636.5		
TMPPH	$\frac{1}{4}$ Cl ₂	CHCl ₃	348	417	431	[11]	---	554	594	642	---	
$\underline{1b}$	CHCl ₃	300 (4.06)	332 (3.97)	---	418 (5.27)	[19]	---	539 (4.09)	---	---	---	
	CH ₃ CN	199 (4.75)	235.5 (4.2)	250 (3.93)	295 (4.01)	326 (3.95)	412 (5.245)	---	534 (4.03)	Schulter	---	
$\underline{1c}$	CHCl ₃	---	---	---	418 (5.28)	[16]	494 (3.30)	533 (4.09)	566 (3.48)	---	---	
$\underline{1d}$	CHCl ₃	302 (3.96)	363 (4.14)	400 (4.76)	417.5 (5.42)	[11.5]	485 (3.31)	520 (3.96)	556 (3.77)	603 (3.42)	563 (3.60)	
	CHCl ₃ / CF ₃ CO ₂ H	---	327.5 (4.21)	404 (4.69)	421 (5.45)	[12.5]	---	535 (3.10)	566 (3.90)	633 (4.21)	---	
	H ₂ SO ₄	---	331 (4.29)	400 (4.73)	418 (5.38)	[13.5]	---	---	580 (3.66)	630 (4.14)	---	
$\underline{1e}$	CHCl ₃	302 (4.10)	333 (4.03)	---	421 (5.27)	[21.2]	---	543.5 (4.13)	---	---	---	
$\underline{1f}$	CHCl ₃	305 (4.09)	365 (4.18)	402 (4.75)	420 (5.43)	[13]	488 (3.45)	522.5 (4.03)	558 (3.79)	605 (3.48)	563 (3.65)	
	CHCl ₃ / CF ₃ CO ₂ H	---	327 (4.25)	409 (4.75)	427 (5.45)	[15]	---	545 (3.47)	589 (3.93)	638 (4.25)	---	
	H ₂ SO ₄	---	325 (4.29)	402 (Sch)	420.5 (5.41)	[15.5]	---	---	584 (3.64)	633 (4.16)	---	
$\underline{1g}$	CHCl ₃	301 (4.06)	339 (4.03)	---	423 (5.29)	[22]	---	544.5 (4.10)	---	---	---	
$\underline{1h}$	CHCl ₃	300 (4.07)	344 (4.02)	---	420 (5.20)	[21.5]	---	541 (4.12)	---	---	---	
	CH ₃ CN	199 (4.89)	255 (4.26)	---	295 (4.02)	325 (3.95)	414 (5.17)	---	537 (4.03)	---	---	
$\underline{2a}$	CHCl ₃	303 (4.22)	370 (4.36)	---	419 (5.35)	432 (5.40)	487 (3.72)	522 (4.29)	557 (4.05)	602.5 (3.75)	662 (3.56)	
	CHCl ₃ / CF ₃ CO ₂ H	---	330 (4.52)	---	425 (5.44)	440 (5.39)	---	---	586 (4.13)	636 (4.45)	---	
$\underline{2b}$	CHCl ₃	302 (4.28)	333 (4.22)	---	425 (5.29)	431 (5.30)	---	542 (4.37)	---	---	---	
$\underline{2c}$	CHCl ₃	---	---	---	423 (5.29)	431 (5.32)	497 (3.08)	537 (4.38)	568 (3.71)	---	---	
$\underline{3a}$	CHCl ₃	303 (4.28)	367.5 (4.45)	---	419 (5.45)	430 (5.46)	486 (3.74)	522 (4.30)	557 (4.09)	605 (3.34)	663 (3.88)	
	CHCl ₃ / CF ₃ CO ₂ H	---	329 (4.46)	---	423 (5.47)	437.5 (5.40)	---	---	587.5 (4.21)	637.5 (4.51)	---	
	H ₂ SO ₄	---	334 (4.60)	---	417.5 (5.52)	432 (5.43)	---	---	584 (4.12)	632 (4.53)	---	
$\underline{3b}$	CHCl ₃	302 (4.37)	333 (4.31)	---	426 (5.44)	[32]	---	544 (4.46)	---	---	---	
$\underline{3c}$	CHCl ₃	303 (4.25)	---	---	419 (5.42)	429 (5.41)	524 (4.17)	540 (4.15)	555 (4.13)	602.5 (3.60)	663 (3.60)	
	CHCl ₃ / CF ₃ CO ₂ H	---	330 (4.37)	---	423.5 (5.44)	432.5 (5.45)	---	542 (4.13)	587.5 (4.03)	636 (4.25)	---	
$\underline{3d}$	CHCl ₃	301 (4.27)	367 (4.39)	---	419.5 (5.44)	432 (5.45)	488 (3.79)	523 (4.35)	559 (4.09)	605 (3.78)	664 (3.90)	
	CHCl ₃ / CF ₃ CO ₂ H	---	327 (4.51)	---	426.5 (5.44)	441.5 (5.35)	---	546 (3.80)	589 (4.20)	637 (4.51)	---	
	H ₂ SO ₄	---	340 (4.68)	---	419 (5.44)	433 (5.32)	---	---	586 (4.08)	634 (4.43)	---	
$\underline{3e}$	CHCl ₃	301 (4.41)	334 (4.31)	---	425 (5.38)	431 (5.37)	---	546 (4.46)	---	---	---	
$\underline{3f}$	CHCl ₃	300 (4.31)	---	---	420 (5.37)	430 (5.32)	485 (3.82)	525 (4.17)	542.5 (4.13)	554 (4.12)	602.5 (3.60)	
											663 (3.56)	
	CHCl ₃ / CF ₃ CO ₂ H	---	325 (4.37)	---	422.5 (5.35)	432 (5.32)	---	544.5 (4.04)	586 (3.94)	637.5 (4.17)	---	
$\underline{3g}$	CHCl ₃	305 (4.25)	369 (4.43)	---	419.5 (5.47)	432 (5.42)	487.5 (3.76)	523 (4.32)	559.5 (4.06)	606 (3.78)	563 (3.88)	
	CHCl ₃ / CF ₃ CO ₂ H	---	333 (4.53)	---	426 (5.49)	442.5 (5.41)	---	---	591 (4.15)	640.5 (4.48)	---	
	H ₂ SO ₄	---	334 (4.62)	---	419 (5.49)	435 (5.33)	---	---	586 (4.03)	634 (4.48)	---	
$\underline{3h}$	CHCl ₃	301 (4.42)	333 (4.40)	---	423 (5.41)	431 (5.40)	---	545 (4.50)	---	---	---	

a) Die Aufnahme erfolgte mit dem Beckman-Gerät DK 2 im Bereich von 350 nm bis 700 nm.

b) Halbwertsbreite der Soretbande in nm - Einheiten, in eckigen Klammern.

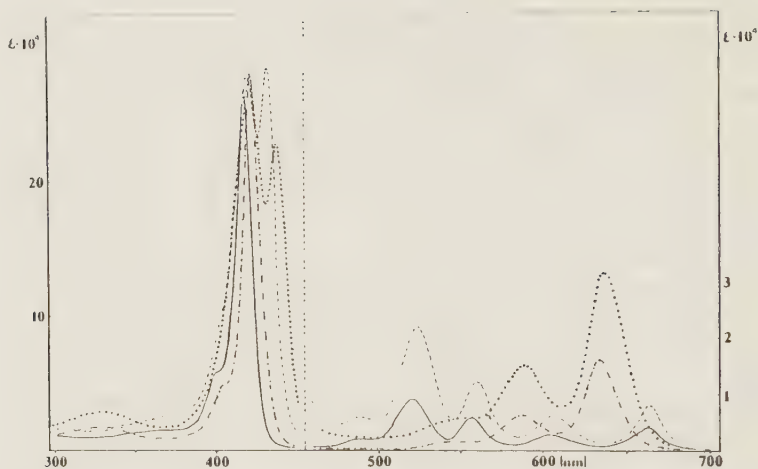


Abb. 1a. Elektronenspektren des (Phenyl) (porphyrinyl) methans **1d** (—), seines Kations (---) des 1,1-Diporphinylethans **3d** (---) und seines Kations (••••) in CHCl_3 , bzw. in CHCl_3 / 2 % Trifluoressigsäure.

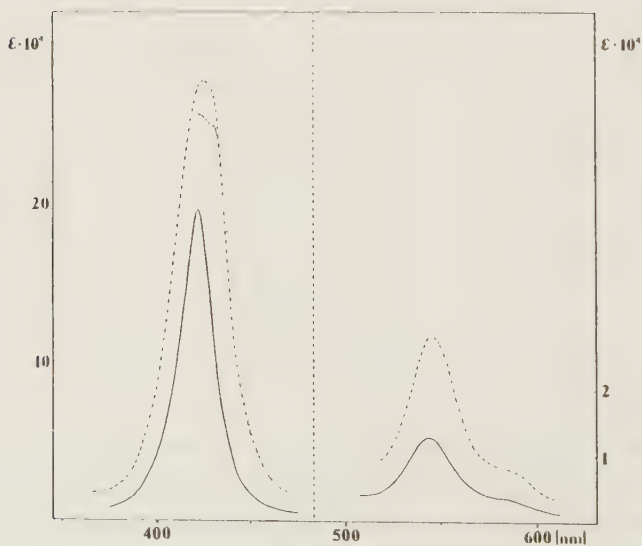


Abb. 1b. Elektronenspektren der Nickelkomplexe des (Diphenyl) (porphyrinyl) methans **1g** (—) des symmetrischen Diporphinylmethans **3b** (---) und die Soretbande des (Phenyl) (diporphinyl)-methans **3h** (••••), (die Bande bei 545 nm ist gleich der von **3b**) in CHCl_3 .

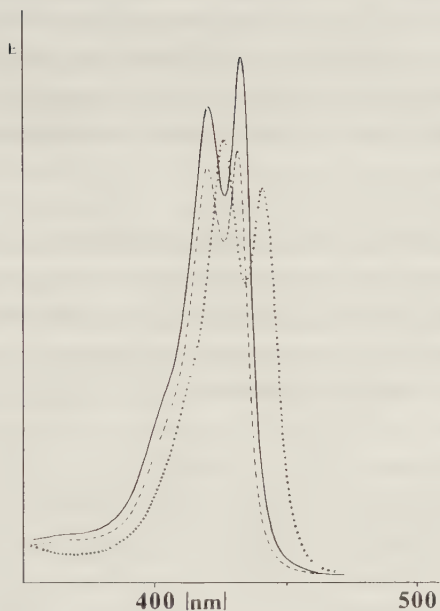


Abb. 1c. Elektronenspektrum im Bereich der Soretbande des unsymmetrischen Diporphinylmethans **2a** (—), seines vierwertigen Kations (····) und des symmetrischen Diporphinylmethans **3a** (---) (Die Konzentration von **3a** ist etwas geringer als die von **2a**, um die enorme Ähnlichkeit deutlich zu zeigen; Lsgm.: CHCl_3 bzw. $\text{CHCl}_3/1\% \text{CF}_3\text{COOH}$).

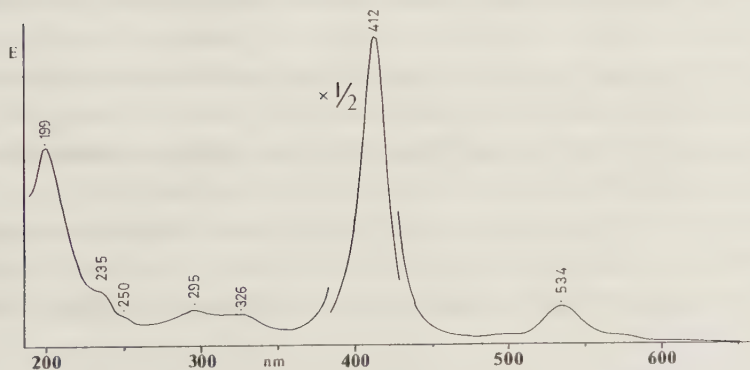


Abb. 1d. Spektrum des Ni TMP **1b** in Acetonitril im Bereich von 190 - 700 nm.

hypsochrome Flanke deutlich den Ansatz einer Schulter zeigt. Dies wird auch für den $Q_x(1, 0)$ -Übergang beobachtet. Diese größere Halbwertsbreite wird als Folge der Überlagerung zweier dicht beieinander liegender Schwingungsanregungen interpretiert.³⁷⁾ In der Literatur wird aber auch für dieses vierbandige Spektrum auf Grund von Polarisationsmessungen und SCF-CI-Berechnungen die Möglichkeit diskutiert, daß hier drei Elektronenübergänge vorliegen³⁶⁾.

Eine Besonderheit sei erwähnt, über die in der Literatur bisher nicht berichtet wurde – die allerdings weiterer Untersuchungen bedarf. Nimmt man nicht Chloroform sondern Acetonitril als Lösungsmittel, dessen Durchlässigkeit immerhin Aufnahmen bis ~ 180 nm ermöglicht, so beobachtet man für die Nickelkomplexe 1b und 1h (die freie Base 1a wurde nicht vermessen) eine sehr intensive Bande bei 199 nm ($50\,250\text{ cm}^{-1}$). Diese besitzt immerhin ein Drittel der Soretbandenintensität. Daß es sich bei dieser Bande um ein Artefakt und nicht um eine Anregung des Porphinsystems handelt, konnte nicht gezeigt werden. Folglich sollte es sich um die Bande handeln, deren Ausläufer in Chloroformlösung gerade noch bei 240 nm zu beobachten ist, bevor die Undurchlässigkeit des Lösungsmittels eine Aufnahme unterhalb dieses Wertes unmöglich macht.

Derartige Banden mit vergleichbarer Oszillatorenstärke werden z. B. für Zn-Oktaethylporphin bei 209 nm ($47\,792\text{ cm}^{-1}$) und 212 nm ($47\,235\text{ cm}^{-1}$) mit Hilfe der PPP-SCF-Methode errechnet und zwischen $40\,000$ und $50\,000\text{ cm}^{-1}$ erwartet³⁶⁾. Bei dieser Bande sollte es sich um den Übergang aus dem HOMO-2 (b_{2u}) in den LUMO-Zustand handeln. Aber auch CNDO/2-SCF-MO-Berechnungen ergeben für den Mg-Porphin-Komplex bei dieser Energie eine Anregung, die der doppelten Energie des Überganges der Soretbande entspricht^{38,39)}. Dieser Übergang wird aber auch nach einer Störungsrechnung vorhergesagt, die auf der zeitabhängigen Schrödingergleichung beruht⁴⁰⁾. Nach dieser Rechnung könnte es sich allerdings auch um einen Übergang in das nächst höhere unbesetzte Orbital (LUMO+1) aus einem tiefergelegenen (HOMO-4) ($e_g b_{2u}$) handeln. Diese Bande ist nicht mit der M-Bande zu verwechseln, wie sie im Gas-Phasen-Spektrum des Nickel-Oktaethylporphins bei 215 nm beobachtet wird³⁵⁾. Diese M-Bande sollte mit der Schulter identisch sein, die für (TMP)Ni 1b und 1h bei 235 nm (in Acetonitril) bzw. in CHCl_3 bei 242 nm beobachtet wird.

Wie den Abbildungen 1a, 1b und 1c, sowie der Tabelle 1 zu entnehmen ist, spaltet die Soretbande bei den dimeren Porphinen in zwei Teilbanden auf. Bei den Nickelkomplexen ist diese Aufspaltung nicht so stark ausgeprägt und beträgt

$\Delta\lambda \approx 5 \text{ nm}$. Dies ist unter anderem darauf zurückzuführen, daß die Halbwertsbreite der einfachen Soretbande des monomeren Nickelkomplexes 1b bereits 19 nm ist und mit größer werdendem Substituenten an der β -Position bis auf 22 nm bei 1g ansteigt. Die Halbwertsbreite der Soretbande der monomeren Neutralbasen 1a, 1d und 1f liegt erheblich unter diesem Wert, steigt aber ebenfalls mit größer werdenden Substituenten von 11,5 bis 15 nm an, in der protonierten Form sind diese nur geringfügig um 1 nm größer.

Somit ist erklärlich, warum die Aufspaltung der Soretbande bei den monometallierten und metallfreien Dimeren 2a, 3a, 3c, 3d, 3f und 3g ausgeprägter ist. Wesentlicher hierfür ist, daß die Differenz der Teilbanden in den dimeren Neutralbasen auf $\Delta\lambda \approx 12 \text{ nm}$ und in deren protonierten Form auf $\Delta\lambda \approx 16 \text{ nm}$ zunimmt.

Beeinflußt wird diese Differenz der beiden Teilbanden u.a. vom Substituenten an der Methylenbrücke von 3a - h: mit größerem Rest R nimmt sie zu. Es verändert sich aber auch die Form der Bande. Da diese aus der Überlagerung mindestens zweier Kurven resultiert und schon bei geringer gegenseitiger Verschiebung der Einzelbanden eine qualitative Änderung in der Gesamtform erfährt (wie später gezeigt), stellt sie ein empfindliches Maß für strukturelle Einflüsse dar. Dies zeigt sich sowohl bei den di-Ni-Komplexen 3b, 3e und 3h (s. Abb. 1b), den monokomplexierten Dimeren 3c und 3f (Abb. 2), wie auch bei den Neutralbasen 3a, 3d und 3g. So ist die Soretbande von 3b fast symmetrisch, zeigt nur andeutungsweise eine Aufspaltung, aber die Halbwertsbreite beträgt 32 nm. Sie läßt sich aus zwei Einzelbanden (bei 421 nm und 428 nm) mit der Halbwertsbreite von $\lambda_{1/2} = 25 \text{ nm}$ zusammensetzen.

Ist an der Methylenbrücke eine Methyl- (3e), bzw. eine Phenylgruppe (3h) so erscheint die bathochrome Teilbande deutlich. Bei den monokomplexierten Dimeren 3c und 3f ist dies besonders gut zu erkennen. Durch die Einführung einer Methylgruppe an der Brücke (3f) wird die fast symmetrische Soretbande von 3c stark unsymmetrisch (s. Abb. 2). Dies sollte eher auf konformative, als auf induktive Einflüsse der Methylgruppe zurückzuführen sein, worauf weiter unten noch genauer eingegangen werden soll.

In den Neutralbasen 3a, 3d und 3g nimmt die Intensität der bathochromen Teilbande deutlich ab. In der unsymmetrischen Base 2a ist sie deutlich größer als die der hypsochromen Teilbande. Trotz dieser feinen Unterschiede ist aber die gute Übereinstimmung der Gesamtform der Soretbande des unsymmetrischen

Diporphinylmethans 2a mit der des symmetrischen 3a erstaunlich. Dies trifft auch für die Banden der protonierten Formen zu. Allgemein läßt sich feststellen, daß die hypsochrome Teilbande mit einer kurzwelligen Schulter nicht so scharf ausgeprägt wie die bathochrome Teilbande ist (vgl. Abb. 1c).

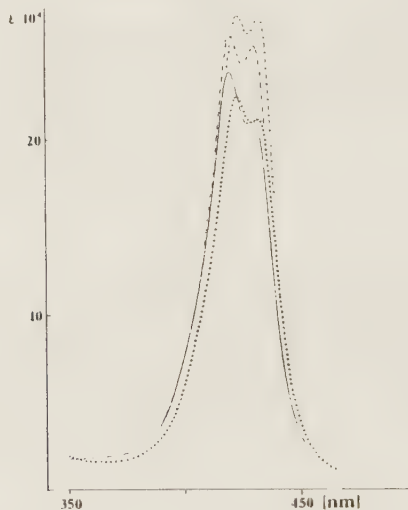


Abb. 2. Elektronenspektren der Soretbanden der monometallierten Diporphinylmethane 3c (---), 3f (—) in CHCl_3 und den Dikationen von 3c (o-o-o) und 3f (.....) in $\text{CHCl}_3/2\%$ Trifluoressigsäure.

Während die Form der Soretbande des vierwertigen Kations 2a offensichtlich nur gering durch die Art des Lösungsmittels beeinflusst wird, beobachtet man für die β - β' -verbundenen Dimeren der Struktur 3 in verschiedenen Lösungsmittelgemischen stärker unterschiedliche Spektren.

Deren Veränderung läßt sich nicht mehr nur auf eine Vergrößerung des Kopplungsfaktors zurückführen – wodurch sich nur die Differenz zwischen den Teilbanden nicht aber das Verhältnis der Intensitäten ändert – sondern es kann nur durch eine zusätzliche Konformationsänderung erklärt werden, die eine Veränderung der Intensitätsverhältnisse der Teilbanden hervorruft. Hierrauf wird auf Seite 92 genauer eingegangen. Als Lösungsmittel diente: Chloroform mit steigender Konzentration an Trifluoressigsäure; konzentrierte

H_2SO_4 ; ein Gemisch aus Chloroform / Ethanol (1:1 Volumenteile) angesäuert mit konz. Salzsäure bzw. mit halbkonzentrierter H_2SO_4 ; und die Chloroformphase gesättigt mit konz. H_2SO_4 , die man beim Schütteln einer Chloroformlösung der dimeren Basen mit konzentrierter H_2SO_4 erhält.

Im sichtbaren Spektralbereich zeigen die Banden der dimeren Porphinderivate 2a-c und 3a-h keine wesentliche Veränderung ihres Musters gegenüber denen der monomeren Porphine 1a-g. Es ist lediglich eine geringe bathochrome Verschiebung von etwa 3 nm gegenüber 1a zu beobachten. Dieser Effekt ist aber von der gleichen Größenordnung, wie er auch durch die β -ständige Diphenylmethylgruppe in 1f hervorgerufen wird. Eine Aufspaltung tritt nicht ein, wohl aber eine geringe Verbreiterung der Banden. Dies wird, wie später diskutiert wird, auf die geringe Kopplung dieser Elektronen auf Grund des schwachen Übergangsmomentes in diesem Anregungsband (Q-Band) zurückgeführt). Die Intensität dieser Banden im sichtbaren Spektralbereich ist bei den Dimeren die Summe der beiden einzelnen Porphinringe. Dies ist besonders deutlich bei den monometallierten 3c und 3f zu erkennen , die in Chloroformlösung mit Trifluoressigsäure unter Erhalt des Metallkomplexes des einen Ringes am benachbarten protoniert werden können (Abb. 2 u. 3). In einer Kurvenanalyse erhält man durch Superposition der Banden des Nickelkomplexes 1b und der neutralen Porphinbase 1a die Kurvenform der Absorptionsbanden von 3c und 3f (Abb. 3).

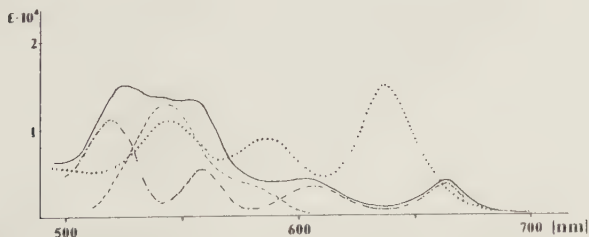


Abb. 3. Elektronenspektrum im sichtbaren Bereich des monometallierten Diporphinylethans 3f (—) in CHCl_3 und seines Kations ($\circ \circ \circ$) in CHCl_3 / 2 % Trifluoressigsäure; die ausgezogene Linie ist gleichzeitig die Superposition der abgebildeten Bandenform des Neutralbasenteiles (-----) und des Nickelkomplexteiles (----).

Es sei nebenbei erwähnt, daß besonders die Proben der mono-metallierten Dimeren und der dimeren freien Basen möglichst unter Ausschluß von Licht hergestellt werden. Es zeigte sich, daß diese besonders während der Dünnschichtchromatographie darauf empfindlich durch Zersetzung reagieren. Da es sich bei den hier untersuchten aufgespaltenen Soretbanden um die Superposition verschieden intensiver Teilbanden handelt, macht sich schon eine geringe Verunreinigung deutlich im Intensitätsverhältnis der Teilbanden bemerkbar. Die Zersetzung der dimeren Porphine sollte zuerst zur Zerstörung nur eines der beiden individuellen Chromophore führen, woraus eine unaufgespaltene Soretbande mit einer Bandenlage entsprechend λ_{mono} resultiert, weil eine Excitonenkopplung mit dem benachbarten zersetzten Porphinsystem nicht mehr möglich ist.

Deutung der Spektren der monomeren und dimeren Porphinderivate

Nach dem einfachen Hückel-Modell ⁴¹⁾ ergeben sich für Metallkomplexe des Porphinringes die in Abb. 4a angedeuteten Ladungswolken und Energieniveaus der beiden höchsten besetzten (HOMOs) und der beiden nächsthöheren unbesetzten Zustände (LUMOs) und auf Grund des Elektronengasmodells die in Abb. 4b dargestellten ⁴⁰⁾.

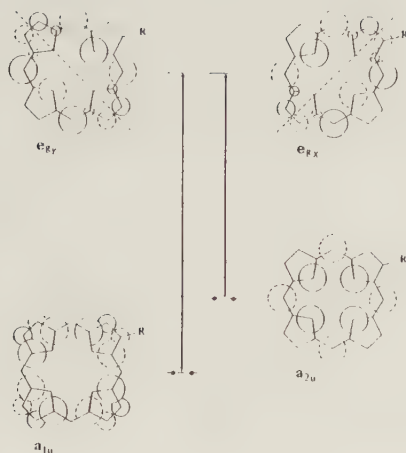


Abb. 4a. Elektronenwolken und Energieniveaus der höchsten besetzten (HOMOs) und der nächsthöheren unbesetzten Elektronenzustände (LUMOs) des Porphins nach dem Hückel-Modell ⁴¹⁾

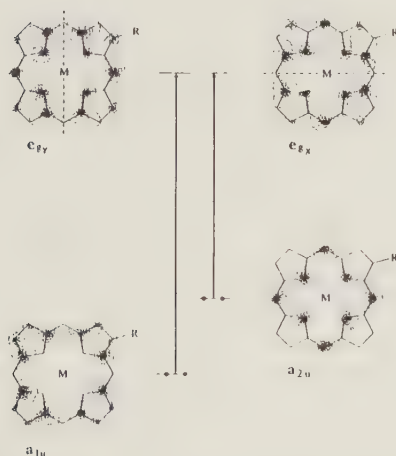


Abb. 4b. Ladungswolken und Energieniveaus der höchsten besetzten und der nächsthöheren unbesetzten Elektronenzustände des Metallporphyrin-Komplexes nach dem Elektronengasmodell ⁴⁰⁾

Es soll hier nicht auf die in der Literatur unterschiedlichen Formen der Wellenfunktionen vor allen Dingen für die niedrigsten unbesetzten Zustände eingegangen werden. (vgl. Lit.40-44). Im wesentlichen lassen sich aber zwei Aussagen machen, die allen Berechnungen gemeinsam ist: ^{41, 43, 47} a) die Elektronendichte ist sowohl bei den dargestellten HOMOs wie auch bei den LUMOs mehr auf den 16-gliedrigen inneren Ring unter Abschwächung des Anteils der β -Positionen konzentriert und b) die beiden Zustände e_{gx} und e_{gy} sind entartet, d.h. zwei Absorptionsbanden mit jeweils senkrecht zueinanderstehenden Übergangsmomenten fallen zusammen. ³⁹⁾ Dabei werden die Übergänge $a_{1u} - e_g$ der Soretbande (B-Bande) und $a_{2u} - e_g$ der Q-Bande zugeordnet ⁴⁰⁾. Neuere ab initio-SCF-Rechnungen ergaben allerdings für den Mg-Porphinkomplex und der freien Porphinbase eine Umkehrung der Energien für a_{1u} und a_{2u} , so daß der Soretbande der $a_{2u} - e_g$ Übergang zugeordnet wird ^{38, 42)}.

Es scheint erklärlich, daß ein Alkyl-Substituent in β -Position keinen so großen Einfluß auf die Veränderung der Bandenlage hat. In erster Linie sollte die Entartung der Energieniveaus e_{gx} und e_{gy} aufgehoben werden, da der Substituent R in dem einen eine größere Störung der Elektronenwolke als im anderen hervorrufen sollte. Die Folge wäre, daß sowohl die Soretbande als auch die Banden im sichtbaren Spektralbereich aufspalten müßten. Ist die Aufspaltung kleiner als die Halbwertsbreite der Einzelbanden, so müßte mindestens eine Verbreiterung dieser Banden zu beobachten sein. Dies ist auch deutlich bei den untersuchten Verbindungen zu erkennen: Je schwerer der Substituent R ist, desto größer wird die Halbwertsbreite der Einzelbanden (vgl. Tab. 1, $\underline{1a} - \underline{1g}$), was besonders bei den Nickelkomplexen zu beobachten ist. Ein Einfluß auf die Zustände e_{gx} und e_{gy} sollte sich in einer gleichgroßen Verschiebung der Soretbande und der Q-Banden zu erkennen geben, was ebenfalls beobachtet wird.

Bei dieser einfachen Betrachtungsweise ist der Einfluß eines gleichen Substituenten in meso-Position allerdings nach dem Elektronengasmodell (vgl. Abb. 4b) qualitativ ein anderer als nach dem Hückel-Modell (vgl. Abb. 4a). Während sich nach Abb. 4a der meso-Substituent sowohl in e_{gx} wie auch e_{gy} am Ort der höheren Elektronendichte befindet, beide Energieniveaus also unter dem gleichen Einfluß stehen und somit weiterhin entartet bleiben, wird in Abbildung 4b ein qualitativer Unterschied zwischen e_{gx} und e_{gy} deutlich. In e_{gy} befindet sich R' am Ort der größeren Elektronendichte während in e_{gx} R' an einem Knotenpunkt liegt, somit wird durch einen meso-Substituenten die Entartung in diesem Fall aufgehoben,

d.h. es sollte mindestens eine Vergrößerung der Halbwertsbreite der Soret-bande als Folge dieser Energieaufspaltung zu beobachten sein. Ein Vergleich der Spektren (1e mit 1h) bestätigt dies allerdings nicht. Dies kann aber auch darauf zurückgeführt werden, daß beide Strukturen nicht exakt in Bezug auf den Einfluß der Benzylgruppe vergleichbar sind, denn 1e enthält in der entsprechenden meso-Position noch eine Methylgruppe, die bei einem exakten Vergleich von 1e mit 1h fehlen müßte.

Wohingegen Veränderungen im Zentrum des Porphinsystems durch Metallierung und Protonierung besonders die Elektronenwolken des e_g und a_{2u} -Zustandes beeinflussen sollten aber nicht so sehr die des a_{1u} -Niveaus, da in diesem gerade an den zentralen N-Atomen die Wellenfunktion Knotenpunkte aufweist⁴⁵⁾. Dies hat zur Folge, daß die Energieniveaus des Q-Überganges der freien Basen (die im Metallkomplex und im Dikation sind entartet) in ihre x- und y-Komponente aufspalten, da sich nun die Energien von e_{g_x} und e_{g_y} unterscheiden (vgl. Abb. 4a)^{44,46)}. In dem energieärmeren e_{g_x} befinden sich die H-Atome an den N-Atomen mit der größeren Elektronendichte, nicht aber in e_{g_y} ^{36,46)}. In diesem Fall geht, wie oben schon erwähnt, das Zweibandenspektrum der D_{4h} -Symmetrie im sichtbaren Bereich in ein Vierbandenspektrum der D_{2h} -Symmetrie über^{44,47)}. Dies ist die Folge der jetzt entstandenen Aufspaltung der Q-Bande in Q_x und Q_y -Komponente und den dazugehörigen Schwingungsanregungen $Q_x(1,0)$ und $Q_y(1,0)$. Eine äquivalente Aufspaltung wird in diesem Fall für die Soretbande erwartet, da dieser Übergang in B_x - und B_y -Komponente aufspalten sollte, wenn beide etwa gleiche Oszillatorenstärke besitzen^{44,48)}. Eine derartig auffallende Veränderung wird aber nicht beobachtet, auch nicht bei anderen Porphinbasen. Für die freie Base des Oktaethylporphins, (OEP) H_2 wurde allerdings im Gas-Phasen-Spektrum eine Soretbande mit entschieden größerer Halbwertsbreite beobachtet, als für den Nickel- und den Palladium-Komplex des OEP^{49,35)}. Ähnlich ist auch der Bandenverlauf in einer Ether/Alkohol-Lösung³⁶⁾. Das Dikation des OEP, das (OEP) H_4^{2+} zeigt in saurer Lösung eine schmalere intensivere Soretbande als die freie Base (OEP) H_2 ⁴⁷⁾. Ähnliches wird für den Mesoporphin IX dimethylester und dessen Zinkkomplex beobachtet³⁷⁾. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit oben genanntem Auftreten der Entartung für B_x und B_y .

Ein äquivalentes Verhalten der Soretbande der hier untersuchten meso-Tetramethylporphinderivate kann nicht beobachtet werden. Zwar zeigt das Dikation in saurer Lösung ebenfalls eine größere Extinktion als die entsprechende freie

Base und die typische bathochrome Verschiebung, aber der Kurvenverlauf dieser Bande bestätigt nicht die hier erwähnten theoretischen Interpretationen der Soretübergänge. So ist die beobachtete Halbwertsbreite der Soretbande der hier untersuchten freien monomeren Basen 1a, 1d und 1f stets kleiner als die der dazugehörigen zweiwertigen Kationen in saurer Lösung (vgl. Tab. 1). Im Gegensatz zur Theorie zeigen die Nickel-komplexe 1b, 1e, 1g und 1h, sowie der Palladium Komplex 1c sogar noch eine erheblich größere Halbwertsbreite als die dazugehörigen freien Basen und Dikationen. Dies ist umso erstaunlicher, da sie ebenfalls wie die Dikationen, D_{4h} -Symmetrie aufweisen, im Gegensatz zur D_{2h} -Symmetrie der freien Basen. Lediglich in konzentrierter Schwefelsäure zeigt das zweiwertige Kation von 1a eine Tendenz zu einer kleineren Halbwertsbreite.

Noch deutlicher ist dies bei den meso-Tetraphenylporphinen ausgeprägt. So beträgt die Halbwertsbreite der Soretbande (421 nm) in der freien Base $\Delta\lambda_h = 12 \text{ nm}$, während sie im Dikation (443 nm in CHCl_3 / 1% TFA) $\Delta\lambda_{1/2} = 17 \text{ nm}$ aufweist.

Daß hier entgegen der theoretischen Vorhersage keine Abnahme der Halbwertsbreite zu beobachten ist, könnte vielleicht damit begründet werden, daß der Porphinring in der protonierten Form nicht mehr vollständig ungestört planar ist, sondern die Pyrrolringe aus der Ringebene auf Grund der van-der-Waals-Radien der zentralen H-Atome herausgedreht sind. Die Folge wäre eine Verbreiterung der Bande auf Grund einer größeren Möglichkeit konformativ

geringfügig verschiedener Stellungen der Pyrrolringe. Dies wird auch durch die Kristallstrukturanalyse des $[(\text{TPP})\text{H}_4^{2+}][\text{FeCl}_4^-, \text{Cl}^-]$ und des meso-Tetrapyridylporphin-dikations $(\text{TPyP})\text{H}_2 \cdot 6\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ bestätigt ⁵⁰⁾, bei dem die vier Pyrroleinheiten alternierend durch die sterische Behinderung der inneren Protonen erheblich aus der Porphinringebene herausgedreht werden. Allerdings zeigt die Kristallstrukturanalyse eines Oktaethylporphin-dikation, $[\text{OEPH}_4^{2+}][\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_2$, nur eine sehr geringe Abweichung von der Planarität ⁵¹⁾.

Die gleiche Störung der Planarität und damit verbunden eine größere Anzahl konformativ geringfügig unterschiedlicher Stellungen der Pyrrolringe in Lösung kann besonders für die hier beobachtete große Halbwertsbreite der Nickelkomplexe als Ursache herangezogen werden. So wurden zwei verschiedene Kristallformen des Nickelkomplexes des Octaethylporphins strukturanalytisch untersucht: eine tetragonale Form, in der die Pyrroleinheiten starke Abweichung von der Planarität der Porphinebene aufweisen und eine tricline Form, wo die Abweichung nur sehr gering ist. Dieser Effekt wurde auf eine kontrahierende Wirkung des für das Porphininnere zu kleinen Radius des zweiwertigen Nickelions zurückgeführt ⁵²⁾.

Übernimmt man die von Sundbom gemachte Annahme ⁴⁸⁾, daß die Soretbande in der freien Base in gleicher Größenordnung wie die Q-Bande in x- und y-Komponente aufspaltet (ca. $2\,900\text{ cm}^{-1}$), so wäre die B_y -Komponente bei etwa 370 nm zu erwarten. Dies wäre mit einer Bande im Einklang, die bei den hier untersuchten monomeren und dimeren Porphinbasen bei etwa 365 nm beobachtet wird. Diese sehr breite Bande, die einen etwas größeren Extinktionskoeffizienten als die Q-Bande zeigt, verschwindet nach Protonierung bei den zwei- bzw. vierwertigen Kationen vollständig, entsprechend der Änderung von der D_{2h} - zur D_{4h} - Symmetrie des Porphinringes. Allerdings konnte bisher keine Erklärung gegeben werden, warum entgegen der Berechnung ⁵³⁾, die B_y -Komponente erheblich schwächer als die B_x -Komponente ist. Dagegen ergibt eine Rechnung nach der SCMO-PPP-Methode allerdings, daß die Aufhebung der Entartung der Q-Übergänge in Q_x und Q_y erheblich größer als bei der Soret-Bande ist ⁵⁴⁾.

Die hier angedeutete Problematik der nicht im gleichen Maße wie beim Q-Übergang beobachteten Aufspaltung der Soretbande der freien Porphinbasen führte zu einer Reihe verschiedener Interpretationen, je nachdem welcher Rechenansatz gemacht wurde, ⁴⁴⁾ und mündete in der Aussage, daß für diese Bande nicht weniger als vier $(\pi-\pi^*)$ -Übergänge mit beachtlicher Oszillatorenstärke verantwortlich zu machen sind ⁵⁵⁾. Die hier gemachten Beobachtungen stützen nicht diese von Petke und Mitarbeitern ³⁹⁾ durchgeführten Berechnungen, wonach die Soretbande aus mindestens vier Übergängen mit hoher Intensität (2^1B_{2u} , 2^1B_{3u} , 3^1B_{2u} und 3^1B_{3u}) gebildet wird, da dies zu einer deutlich größeren Halbwertsbreite der Soretbande der freien Base 1a gegenüber der des Dikations führen müßte.

Betrachtet man auch die Fluoreszenzpolarisationsmessungen, die an der freien Base des meso-Tetraphenylporphins ⁵⁶⁾ und des Oktaethylporphins ³⁶⁾ durchgeführt wurden und deren Verlauf des Polarisationsgrades fast identisch sind, so fällt auf, daß sich dieser innerhalb des Bereichs der intensiven Soretbande deutlich qualitativ ändert. Während dieser an der langwelligen Flanke der Bande mit $p=0.23$ ⁵⁶⁾ bzw. 0.26 ³⁶⁾ bestimmt wurde, beträgt er an der kurzwelligen nur noch $p=0.02$ bzw. 0.03 und steigt dann zu noch kürzeren Wellenlängen wieder auf $p=0.14$ an. Letzterer Wert ist typisch für Fluoreszenzen ohne bevorzugte Polarisationsrichtung und wird zum Beispiel bei den Dikationen und den Metallkomplexen der Porphine beobachtet ⁵⁶⁾. Die Wellenzahldifferenz zwischen dem Wert $p=0.23$ (0.26) und 0.02 (0.03) beträgt für das $(TPP)H_2$

etwa 1000cm^{-1} und für das $(\text{OEP})\text{H}_2$ etwa 1500cm^{-1} . Bedenkt man, daß bei Überlagerung einer B_x - und einer B_y -Teilbande mit geringem Wellenzahlenunterschied nur an den Außenflanken der resultierenden Soretbande ein bevorzugte Polarisation der x- bzw. y-Komponente nachweisbar wäre, so ist die Differenz zwischen dem höheren und tieferen gemessenen Polarisationsgrad von von etwa $1000 - 1500\text{cm}^{-1}$ mit einer nur sehr geringen Aufspaltung etwa 250cm^{-1} zwischen B_x - und B_y -Komponente im Einklang, die in Tieftemperaturmessungen von Rimington und Mitarbeitern ⁵⁷⁾ beobachtet wurde. Polarisationsmessungen von Sevchenko et al. ⁵⁸⁾ ergaben ebenfalls eine ähnliche Separierung von ca. 600cm^{-1} . Eine beobachtete Aufspaltung der Soretbande des unsubstituierten Porphins in einer n-Oktan- bzw. Argon Matrix bei 23°K von 526 bzw. 335cm^{-1} wird in dem hier diskutierten Sinn interpretiert ⁵⁹⁾. Diese Aufspaltung war unabhängig von der Konzentration des Porphinchromophors, so daß diese keine Folge der Dimerisierung sein sollte. ⁵³⁾ Deshalb scheint es nicht gerechtfertigt, eine größere Aufspaltung der Soretbande anzunehmen, wie sie von Sundbom diskutiert wurde ⁴⁸⁾.

Es sei aber nebenbei erwähnt, daß die hier erwähnten Interpretationen der Porphinspektren, was sowohl die doppelt entarteten Übergänge der B- und der Q-Bande bei der D_{4h} -Symmetrie der Metallkomplexe und Dikationen als auch die Aufspaltung dieser Übergänge in x- und y-Komponente beim Wechsel zur D_{2h} -Symmetrie der freien Basen betrifft, durchaus fragwürdig erscheinen, wenn man die Elektronenspektren z.B. des meso-Tetraphenyl-21,23-dithiaporphyrins ⁶⁰⁾ oder dessen Selenanalogen ⁶¹⁾ betrachtet. In diesem Tetraphenylporphinanalogen sind die beiden gegenüberliegenden inneren N-H Gruppen durch Schwefel- bzw. Selenatome substituiert. Trotzdem zeigen die Spektren eine enorme Ähnlichkeit mit dem des $(\text{TPP})\text{H}_2$: es werden ebenfalls sowohl die intensive Soretbande als auch die vier Q-Banden im sichtbaren Bereich beobachtet. Bei Protonierung mit Trifluoressigsäure geht das Vier-Banden-Spektrum des Q-Überganges in ein Zwei-Banden-Spektrum über, wie es auch für die Porphine der Fall ist. Dies ist allerdings erstaunlich, und steht im Widerspruch zur theoretischen Deutung, da die D_{2h} -Symmetrie auch nach der Protonierung der inneren Stickstoffatome erhalten bleibt. Über eine mögliche Aufspaltung der Soretbande in B_x - und B_y -Komponente wird nicht berichtet.

Betrachtet man die Spektren der Dimeren $\underline{2a} - \underline{c}$ und $\underline{3a} - \underline{h}$ so fällt sofort auf, daß nur die Soretbande (B-Bande) nicht aber die intensitätsschwachen Q-Banden eine wesentliche Veränderung gegenüber denen der monomeren Vergleichssubstanzen zeigen. Weder werden die Q-Banden der zweifach metallierten Komplexe noch der freien Basen, noch ihrer vierwertigen Kationen durch die Dimerisierung wesentlich im Verhältnis zu den entsprechenden Monomeren verändert. Man kann dies dahingehend interpretieren, daß zumindest das Energieniveau e_g hierdurch nicht so berührt wird, daß eine Aufhebung der Entartung in x- und y-Komponente erfolgt — außer in dem schon für die monomeren freien Basen diskutierten Rahmen auf Grund der zwei H-Atome im Zentrum des Porphinringes. Auch ist eine wesentliche Beeinflussung dieses Niveaus durch eine mögliche Wechselwirkung der Protonen im Innern der beiden benachbarten Porphinringe nicht zu beobachten, selbst nicht im sauren Medium, in dem diese auf Grund der Spektren als vierwertige Kationen vorliegen. Folglich sollte die beobachtete Aufspaltung der Soretbande in zwei Teilbanden auch nicht das Resultat der Aufhebung einer Entartung des $a_{1u} - e_g$ Überganges der einzelnen Chromophorkomponenten im Dimeren sein. Denn es ist nicht einsichtig, warum beim $a_{1u} - e_g$ -Übergang die Entartung durch den benachbarten Ring aufgehoben wird, nicht aber beim $a_{2u} - e_g$ -Übergang der Q-Banden, der besonders empfindlich Veränderungen am Ringsystem anzeigt. Außerdem müßte bei $\beta\text{-CH}_2\text{-}\beta'$ -Verknüpfung der Porphine (z. B. $\underline{3a}$) eine andere Soretbande und Q-Bande als bei einer meso- $\text{CH}_2\text{-}\beta'$ -Verknüpfung ($\underline{2a}$) resultieren. Bei den Dimeren ist aber kein wesentlicher Unterschied in den Banden festzustellen (vgl. Abb. 1c).

Auf Grund dieser Argumente ist die beobachtete Aufspaltung der Soretbande als Folge einer Exzitonenkopplung zwischen diesen Übergangsmomenten der benachbarten Chromophoreinheiten zu deuten. Da diese Kopplung dem Quadrat der Übergangsmomente direkt proportional ist,⁶²⁾ ist auch erklärlich, warum bei den intensitätsschwachen Q-Banden eine Aufspaltung nicht beobachtet wird.

Da diese Dimeren zwangsweise wie Aggregate zu behandeln sind, sollte dafür das von Czikkely, Försterling und Kuhn³¹⁾ für Farbstoffaggregate abgeleitete einfache Modell der Wechselwirkung ausgedehnter Dipole befriedigende Ergebnisse liefern, wie es an dimeren Anthracenderivaten gezeigt werden konnte³²⁾.

Danach ist die Anregungsenergie des Farbstoffdimeren $\Delta E'$

$$\Delta E' \approx \Delta E \pm 2 J_{12} \quad (1)$$

(ΔE ist die Anregungsenergie des Monomeren; J_{12} ist das Wechselwirkungsintegral zwischen den Elektronen in den benachbarten Porphinringen).

Der numerische Wert von J_{12} ergibt sich zu

$$J_{12} = \frac{\mathcal{E}^2}{D} \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} - \frac{1}{a_3} - \frac{1}{a_4} \right) \quad (2)$$

wobei die Übergangsmomente der beiden Farbstoffmoleküle n und m durch zwei Dipole mit der Länge l und der Ladung $+\mathcal{E}$ und $-\mathcal{E}$ ersetzt wurden.



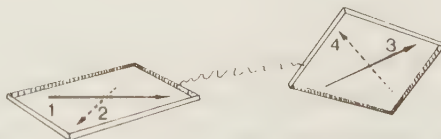
J_{12} ist dabei von der Position dieser beiden Dipole zueinander abhängig.

Das „+“- Zeichen in Gleichung (1) entspricht bei dieser Stellung einer „in-Phase“-Anordnung der Dipole ($\Rightarrow$), das „-“- Zeichen einer „gegen-Phase“-Anordnung ($\Leftarrow$), analog einer „In-Phase“-Schwingung bzw. „gegen-Phase“-Schwingung gekoppelter Pendel.

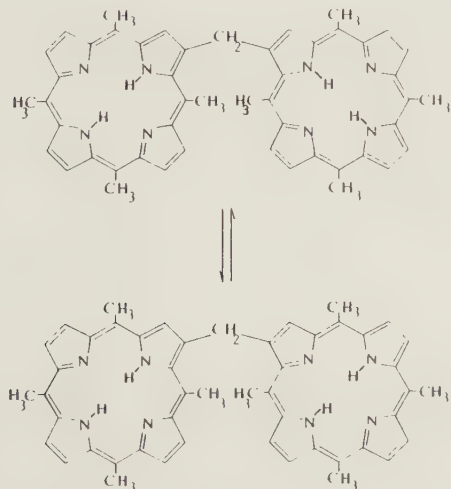
Die Intensitäten der Banden werden analog der Literatur⁶²⁾ aus der Vereinfachung abgeschätzt, daß sie dem Quadrat der Vektorsummen beider Dipolvektoren proportional sind:

$$I \approx (\vec{I}_1 \pm \vec{I}_2)^2$$

Für die Soretbande der Porphine werden zwei senkrecht aufeinanderstehende Übergangsmomente verantwortlich gemacht. Deshalb verändert sich diese einfache Wechselwirkung zweier Dipole bei den dimeren Porphinen in die von zwei Paaren in der dargestellten Art:

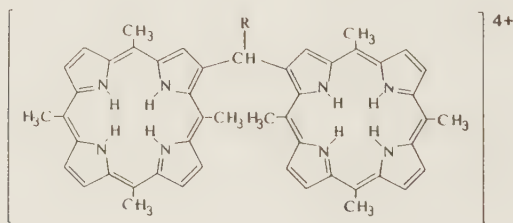


Wie sofort zu erkennen ist, machen die oben diskutierten Ungewißheiten über die zur Soretbande gehörenden Übergangsmomente eine Interpretation der beobachteten Aufspaltung der Soretbande der dimeren freien Basen 2a, 3a, 3d und 3g mit Hilfe dieses einfachen Modells der Wechselwirkung ausgedehnter Dipole aus folgenden Gründen problematisch. So wie Q_x auf Grund der Polarisationsmessungen parallel zur Lage der sich an den Stickstoffatomen gegenüberliegenden H-Atome und Q_y dazu senkrecht bestimmt wurden, müßte ebenfalls die Lage der B_x - und der B_y -Komponente in dieser Richtung festgelegt werden, was aber bisher nicht exakt erfolgte. Hinzu kommt, daß die Intensität der B_x -Komponente nicht mit der B_y -Komponente übereinstimmen muß. Da aber die Excitonenkopplung dem Quadrat des Übergangsmomentes direkt proportional ist, ist die genaue Kenntnis der Größe von B_x und B_y , mindestens aber deren Verhältnis zueinander erforderlich. Weiterhin ist die Kopplung besonders von der Position der Übergangsmomente zueinander abhängig, und deshalb muß bei den dimeren freien Basen folgendes beachtet werden. Die Form der vier Q-Banden hat sich gegenüber der der monomeren freien Basen nicht verändert, deshalb ist zu schließen, daß keine bzw. nur eine sehr geringe Kopplung dieser Übergänge erfolgt und aber auch die ursprüngliche D_{2h} -Symmetrie des einzelnen Chromophors erhalten bleibt. Folglich sind zwei verschiedene tautomere Formen der dimeren freien Base möglich, wie sie für 3a dargestellt sind (Für 2a gilt entsprechendes):



Da aber bisher über diese tautomeren Formen und deren mögliches Gleichgewicht und den dazugehörigen Übergangsmomenten B_x und B_y keine Aussage gemacht werden konnte, ist eine Anwendung des Modells der Wechselwirkung ausgedehnter Dipole auf die dimeren freien Basen vorerst nicht möglich.

Bei den vierwertigen Kationen dieser Dimeren sind die Verhältnisse entschieden einfacher und günstiger. Übereinstimmend lieferten alle Rechnungen und theoretischen Betrachtungen für die Soretbande der monomeren Dikationen der Porphine doppelt entartete Elektronenübergänge, die senkrecht zueinander polarisiert sind. Daraus folgt, daß die dazugehörigen Übergangsmomente B_x und B_y gleich groß sind, entsprechend zwei gleichen, senkrecht aufeinanderstehenden Dipolen. Gleiches gilt auch für die dimeren Metallkomplexe. Da sich die Form der beiden Q-Banden auch der dimeren vierwertigen Kationen gegenüber der der monomeren Dikationen nicht verändert hat, ist die Folgerung zulässig, daß die Lage der Protonen im Innern der einzelnen Porphinringe und damit auch die D_{4h} -Symmetrie der individuellen Chromophoreinheit ungestört blieb. Offensichtlich werden die elektrostatischen Wechselwirkungen auch durch die in Lösung vorhandenen Anionen kompensiert. Aus diesen Gründen werden für die weiteren Betrachtungen die dimeren Metallkomplexe und die vierwertigen Kationen herangezogen:



Somit sind die beiden willkürlich kovalent verbundenen Chromophore durch zwei jeweils senkrecht aufeinanderstehende gleichgroße Dipole mit der Länge l und der Ladung $+e$ und $-e$ zu ersetzen. Hierbei sind die Kopplungen 1 - 3, 1 - 4, 2 - 3 und 2 - 4 möglich, da die Dipole 1 und 2 bzw. 3 und 4

orthogonal zueinander stehen und deshalb nicht miteinander koppeln. Diese Wechselwirkung lässt sich weiter vereinfachen: da die beiden senkrecht zueinanderstehenden Zustände e_{g_x} und e_{g_y} bei D_{4h} -Symmetrie entartet sind, ist im monomeren Dikation durch jede beliebige Linearkombination der dazugehörigen Wellenfunktion jede Richtung dieser beiden dazugehörigen senkrecht aufeinanderstehenden Übergangsmomente möglich^{28,63)}. Nähert man zwei dieser Systeme einander, so richten sich nun aber die Dipole in diesen so aus, daß ein Zustand maximaler Wechselwirkungsenergie erreicht wird⁶³⁾. Im Dimeren erfolgt die Ausrichtung der vier Dipole so, daß Dipol $\underline{1}$ mit Dipol $\underline{3}$ und $\underline{2}$ mit $\underline{4}$ koppelt, aber $\underline{1}$ keine Kopplung mit $\underline{4}$ und $\underline{2}$ keine mit $\underline{3}$ eingehen kann, diese also orthogonal zueinander stehen (Abb. 5). Diese Vereinfachung der Excitonenkopplung zweier Paare entarteter Übergänge in zwei unabhängige Dipolpaare sollte für eine erste Näherung ausreichen.

Dies wurde auf folgendem Weg durchgeführt: mit Hilfe von Kalottenmodellen wurde zuerst eine sterisch möglichst günstige Stellung der beiden Porphyrinringe gesucht. Dann wurde unter Beibehaltung dieser Konformation, an einem Dreiding-Modell, das im Zentrum der einzelnen Porphyrinringe frei drehbare Scheiben mit fest senkrecht zueinander stehenden Dipolen (wie dargestellt) enthielt, die Winkel α_I und α_{II} solange variiert bis der Dipol $\underline{1}$ nach Gleichung (8) (Anhang) keine Wechselwirkung mehr mit Dipol $\underline{4}$ und gleichzeitig Dipol $\underline{2}$ keine mit Dipol $\underline{3}$ zeigt. Waren diese Positionen gefunden, dann erst wurde die Wechselwirkung von $\underline{1}$ mit $\underline{3}$ und $\underline{2}$ mit $\underline{4}$ nach Gleichung (8), bzw. die dazugehörigen Bandenlagen berechnet. Die dazugehörigen relativen Bandenintensitäten wurden dem Quadrat der Vektorsumme der entsprechenden „In-Phase“ bzw. „gegen-Phase“ Anordnung der Dipole $\underline{1}$ und $\underline{3}$ bzw. $\underline{2}$ und $\underline{4}$ gleichgesetzt. Man erhält so vier Bandenlagen und die vier dazugehörigen relativen Intensitäten.

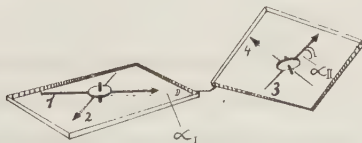
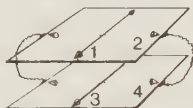


Abb. 5. Modelldarstellung der um die Winkel α_I und α_{II} drehbaren Dipolpaare im dimeren Porphinderivat, in dem die einzelnen Chromophorkomponenten D_{4h} -Symmetrie besitzen.

Dies sei an einigen signifikanten Beispielen verschiedener Anordnungen von dimeren Porphinen qualitativ erläutert. Im cyclophanartigen Dimeren, bei dem die Porphinebenen parallel übereinander liegen und nicht verschoben sind, richten sich die Dipole parallel zueinander aus. Es kommt nur zu einer Kopplung von 1 mit 3 und 2 mit 4, die für beide gleich stark ist.



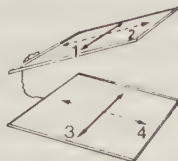
Da die Dipole parallel übereinander liegen und für die „in-Phase“-Anordnung somit eine größere Anregungsenergie als beim Monomeren erforderlich ist, werden zwei gleich stark verschobene Übergänge resultieren, die eine hypsochrom verschobene Bande ergeben. Die entsprechende antiparallele „gegen-Phase“-Anordnung der Dipole kann nicht angeregt werden, da ihr Gesamtdipolmoment Null ist, gleichbedeutend mit einem „verbotenen“ Übergang.

Sind die beiden parallelen Porphinebenen, wie dargestellt, zum Beispiel um 45° zueinander verdreht, so verändert sich die Stellung der Dipole zueinander aus den oben diskutierten Gründen nicht und es resultiert wie oben eine einzelne hypsochrom verschobene Bande.



Die Größe der hypsochromen Verschiebung der beobachteten Soretbande ist für diese Anordnung also nur von dem Abstand der beiden Ebenen abhängig. Dies wird sowohl für cyclophanartige dimere Porphin-Metallkomplexe, als auch für sandwichartige μ -oxo-verknüpfte dimere und polymere Metallporphinkomplexe^{27,28)}, als auch für die Banden eines μ -oxo-verknüpften dimeren Silizium-Phthalocyanins⁶⁴⁾ beobachtet. Mit der um 45° verdrehten Anordnung der Porphin- und auch der Phthalocyaninringe stehen die Kristallstrukturen eines μ -oxo-verknüpften Fe (III)-Tetraphenylporphins⁶⁵⁾ und eines μ -oxo-verknüpften Mangan (III)-Phthalocyanins⁶⁶⁾ im Einklang.

Schließen die beiden Porphinebenen einen Winkel in der dargestellten Art ein, so sind auf Grund der Stellung der Dipole folgende Kopplungen zu erwarten :



Die Kopplung 1-3 ergibt eine hypsochrom verschobene Bande wie bei der vorherigen parallelen Anordnung. Da die Dipole 2 und 4 gewinkelt zueinander stehen, ergibt nicht nur die „in-Phase“-Anordnung sondern nun auch die „gegen-Phase“-Anordnung eine Anregung, da die Vektorsumme jetzt nicht mehr Null ist. Folglich würde sich die Soretbande aus der Superposition der durch die 1-3 Kopplung hypsochromen intensiven Teilbande und der durch die 2-4 Kopplung etwas stärker hypsochrom verschobenen mit einer intensitätsschwachen bathochromen Teilbande ergeben, d.h. es würde eine intensive hypsochrome breitere Bande mit einer bathochromen sehr schwachen Schulter beobachtet werden.

Nach Gleichung (2) wird der Ausdruck $\frac{\epsilon^2}{D}$ durch die Länge l und die Ladung ϵ der Dipole bestimmt, die beide unbekannt sind (D ist die Dielektrizitätskonstante des die anzuregenden Elektronen umgebenden Mediums). Zu seiner Bestimmung werden Daten des Elektronenspektrums eines cyclophanartigen Dimeren verwendet, bei dem die Anordnung der beiden Porphinringe angemessen abgeschätzt werden kann. Die Länge l des ausgedehnten Dipols, der dem Übergangsmoment M der Soretbande im zweiwertigen Kation äquivalent ist, wird analog der Literatur zu $4,05 \text{ \AA}$ bestimmt (s. Anhang).

Aus der Ungewißheit des zur Bestimmung von $\frac{\epsilon^2}{D}$ verwendeten Abstandes der Porphinebenen sowie des verwendeten λ_{mono} -Wertes, ist $\frac{\epsilon^2}{D}$ auch mit einer großen Fehlerbreite versehen. Für cyclophanartige Porphindimere, über die weiter unten berichtet wird, wurde stets der berechnete $\frac{\epsilon^2}{D}$ -Wert verwendet. Für nebeneinander angeordnete Porphinringe ergab die hier durchgeführte Untersuchung die beste Übereinstimmung, wenn stattdessen mit dem Wert $1,75 \frac{\epsilon^2}{D}$ gerechnet wurde. Dies sollte auch zulässig sein, da für die Kopplung beider wechselwirkender Chromophore das dazwischen liegende Medium einen Einfluß ausübt. So sollte die Dielektrizitätskonstante D bei cyclophanartiger Anordnung größer sein als bei versetzt nebeneinander liegender—wie es bei den Anthracenophanen diskutiert wurde (S.17)—wodurch $\frac{\epsilon^2}{D}$ bzw. die Aufspaltung kleiner ausfällt.

In Abbildung I und Abbildung II (Anhang) sind die zu erwartenden Bandenverschiebungen für verschiedene Anordnungen eines Dipolpaares angegeben. Danach ergibt sich für nebeneinander liegende Dipole eine bathochrome, für parallel übereinander liegende eine hypsochrome Verschiebung der Teilbanden, die mit kleiner werdendem Abstand größer wird. Für rechtwinklig zueinanderstehende Dipole wird eine Aufspaltung der Soretbande erwartet, wobei beide Teilbanden gleiche Intensität haben. Ist der Winkel zwischen den beiden Dipolen größer 90° ist die bathochrome, ist er kleiner 90° ist die hypsochrome Teilbande intensiver; geringfügige Abweichungen vom rechten Winkel führen sofort zu sichtbaren Veränderungen der Intensitätsverhältnisse.

Werden die übereinander liegenden Porphinebenen in der dargestellten Folge gegeneinander parallel verschoben, so tritt eine Verbreiterung bzw. Aufspaltung der hypsochromen Soretbande ein, die bei exakt übereinander liegenden Ebenen erhalten wird. Während durch die 2 - 4 Kopplung immer eine hypsochrome Verschiebung erfolgt, ergibt die 1 - 3 Kopplung anfänglich ebenfalls eine hypsochrome Teilbande, die aber mit größerer Ebenenverschiebung in eine bathochrome übergeht. Beide Teilbanden hätten stets die gleiche Intensität. Diese Bandenverschiebungen sind in der Darstellung für einen Ebenenabstand von $3,5 \text{ \AA}$ in Abhängigkeit der Verschiebung mit angegeben.

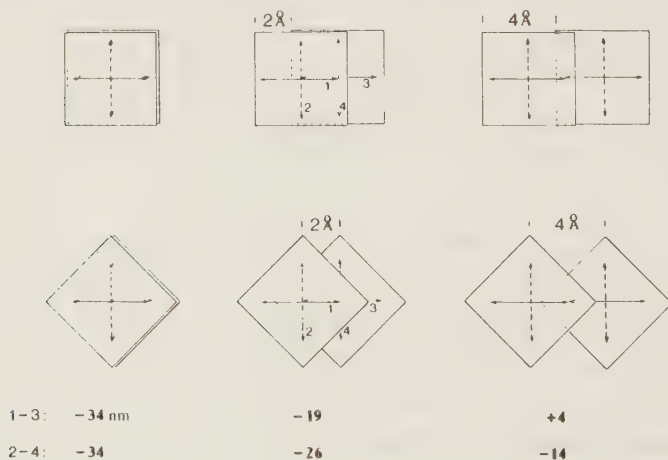
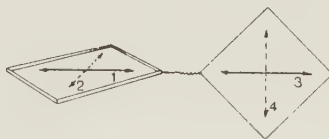


Abb. 6. Verschiebung der Teilbanden, die aus der Kopplung der Dipole 1 und 3 bzw. 2 und 4 resultieren, bei verschiedenen parallelen Anordnungen der Porphinebenen mit einem Abstand von $3,5 \text{ \AA}$; $\lambda_{\text{mono}} = 428 \text{ nm}$.

So ergäbe dies, angewandt auf die dargestellte Anordnung A (z.B. entsprechend einer direkten Verbindung zweier Porphinringe zwischen den meso-Positionen) oder A' (z.B. etwa entsprechend einer direkten Verbindung zweier Porphinringe zwischen den β -Positionen der Pyrroleinheiten) in denen die beiden Ebenen senkrecht zueinander stehen, eine unverschobene und eine bathochrom verschobene Teilbande gleicher Intensität . Die unverschobene Teilbande resultiert aus den beiden Übergängen 2 und 4 , die nicht miteinander koppeln, da sie orthogonal zueinander stehen. Die bathochrom verschobene Teilbande ergibt sich aus den hintereinander liegenden „ in-Phase ” - angeordneten Dipolen 1 und 3. Dabei ist die Größe der bathochromen Verschiebung von dem Abstand beider Dipole abhängig (vgl. Abb. II, Anhang).

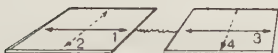


A



A'

Liegen die beiden Porphinebenen planparallel nebeneinander, so ergibt dies eine hypsochrome und eine bathochrome Teilbande, ebenfalls gleicher Intensität. Die hypsochrome Verschiebung ist eine Folge der „in-Phase“ parallel nebeneinanderliegenden Dipole 1 und 3 (vgl. Abb. I, Anhang) und die bathochrome eine Folge der „in-Phase“ hintereinanderliegenden 2 und 4 (vgl. Abb. II, Anhang).

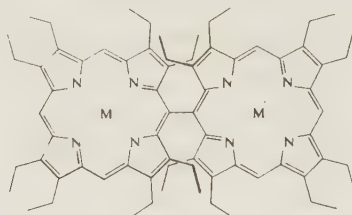


B



B'

Nach Kalottenmodellen wäre als Beispiel für die Anordnung A besonders das bis - 5, 5' - Octaethylporphin geeignet. Die Synthese des entsprechenden bis - 5, 5'-Etioporphyrin-II scheiterte allerdings bisher ⁶⁷⁾.



Auf Grund der sterischen Hinderung der benachbarten Ethylgruppen müssen die beiden Porphyrinringe senkrecht zueinander stehen (vgl. Abb.). Da der Mittelpunktsabstand etwa $8.9 \text{ \AA}$ beträgt, erwartet man nach Abb. II für die „in-Phase“-Anordnung der Dipole 1 und 3 eine um etwa 19 nm bathochrom verschobene Bande, während die Dipole 2 und 4 nicht koppeln. Es würde also eine aufgespaltene Soretbande resultieren, mit einer gegenüber dem monomeren Dikation unverschobenen Bande, angenommen bei 410 nm und einer bathochromen bei $\sim 426 \text{ nm}$, die beide gleicher Intensität sein sollten.

Eine Situation wie sie in A' vorliegt, wird etwa durch das von J. B. Paine²²⁾ beschriebene direkt $\beta - \beta'$ verbundene Dimere realisiert, worauf später noch eingegangen wird.

Für den Fall B wäre z. B. eine Verknüpfung zweier Octaethylporphineinheiten über eine Phenylgruppe denkbar, die in diesem Fall durch die sterische Wechselwirkung mit den Ethylgruppen zu einer planparallelen Anordnung der Porphyrinebenen führt, wie schematisch dargestellt. Eine direkte Konjugation beider π -Systeme über den dazwischen liegenden Benzol aromaten sollte auf Grund der senkrechten Anordnung sehr gering sein. Da der Mittelpunktsabstand der beiden Porphyrinchromophore etwa $13 \text{ \AA}$ beträgt, ergibt die Kopplung der beiden Dipole 1 und 3 eine um $\sim 4 \text{ nm}$ bathochromverschobene und die der Dipole 2 und 4 eine um $\sim 1 \text{ nm}$ hypsochromverschobene Teilbande, die beide ebenfalls gleicher Intensität sein sollten.



Zwar konnte vermutlich ein derartiges p-Di (etioporphyrinyl) - benzol als Nickelkomplex synthetisiert werden, leider aber wurde davon kein Elektronenspektrum angegeben ⁶⁸⁾.

Nach Tabelle 2 ist bei cyclophanartiger und auch bei nebeneinanderliegender Anordnung der Porphyrinringe eine Veränderung der Soretbande auf Grund der Kopplung kaum noch feststellbar, wenn der Mittelpunktsabstand größer als $\sim 15 \text{ \AA}$ ist; ist die Kopplungskonstante kleiner, wie etwa bei den Metallkomplexen, so liegt diese Grenze geringfügig darunter.

Um Soretbanden nach den in Abb. I und Abb. II dargestellten Verschiebungen zu beobachten, ist aber auch eine stark bevorzugte Konformation der dimeren Porphine erforderlich. Sind mehrere möglich, so resultiert eine Überlagerung verschiedener Bandenformen, die eine Interpretation erheblich erschweren. Es muß aber auch daran erinnert werden, daß nach dem Boltzmann'schen Energieverteilungssatz bereits eine Energiedifferenz von nur 1 kcal/Mol zwischen der energetisch günstigsten Konformation und einer anderen, die mit dieser im Gleichgewicht steht, erstere bei Raumtemperatur bereits mit etwa 82% ein sehr deutliches Übergewicht aufweist. Diese bestimmt dann auch wesentlich die Form der Soretbande.

Vierwertiges Kation des Dimeren 2

Bei den hier diskutierten Dimeren der Struktur 2 konnte an Hand von Kalottenmodellen und mit Hilfe ^1H -NMR-spektroskopischer Messungen gezeigt werden, daß die Möglichkeit verschiedener Konformationen stark eingeschränkt ist und in Lösung die in Abbildung 7 symbolisierte bevorzugt vorliegen sollte ²³⁾. Dies müßte sich auch durch die Veränderung der Soretbande nachweisen lassen, wie sie durch die oben beschriebene Excitonenkopplung hervorgerufen wird.

Diesen berechneten Bandenlagen werden Kurven zugeordnet (s. Anhang), die in ihrer Form und ihrer Halbwertsbreite ($\sim 13\text{nm}$) der Soretbande des monomeren zweiwertigen Kations von 1f sehr ähnlich (allerdings ohne die Schulter des B (1,0)-Überganges) und deren Flächen direkt der berechneten Bandenintensität f proportional sind. Die Superposition dieser ergibt den in Abbildung 8a dargestellten Kurvenverlauf der so berechneten Soretbande des vierwertigen Kations von 2a mit der in Abbildung 7 dargestellten Konformation.

Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimenteller und nach diesem Modell abgeleiteter Soretbande. Trotzdem liegt die beobachtete hypsochrome Teilbande (425 nm, vgl. Tab. 1) noch deutlich gegenüber der bei 428 nm angenommenen Bande eines entsprechenden Monomeren nach kürzeren Wellenlängen verschoben.

Um den Einfluß der Konformation auf den Verlauf der Soretbande und auch deren Aussagekraft zu verdeutlichen, seien einige weitere dargestellt (vgl. Abb. 8). Verändert man die Konformation, ($\varphi_1 = 90^\circ$, $\varphi_2 = 180^\circ$) in der die beiden Ebenen exakt senkrecht zueinander stehen, geringfügig dahingehend, daß $\varphi_2 = \pm 150^\circ$ wird, so ergibt sich immer noch eine gute Übereinstimmung. Und zwar tritt nun auch eine Kopplung zwischen den Dipolen 2 und 4 ein, die für die „in-Phase“-Anordnung zu einer geringfügig hypsochrom verschobenen intensiven Bande bei 427nm und für die „gegen-Phase“-Anordnung zu einer schwachen bei 430 nm führt. Die Kopplung von 2 - 3 führt zu einer intensiven Teilbande bei 440 nm und einer schwachen bei 417 nm. Eine entsprechende Superposition ergibt die in Abb. 8b dargestellte Bandenform.

Diese Konformation könnte durch die sterische Wechselwirkung der meso-ständigen Methylgruppe mit der benachbarten Brücken-Methylengruppe hervorgerufen werden, wie es in Abb. 9 stereoskopisch dargestellt ist.

Danach scheint es möglich, daß die Stellung B der H-Atome zueinander energetisch günstiger ist. Und bedenkt man, daß ein Energiegewinn von nur 2 kcal/mol ausreichend ist, um diese Konformation im Gleichgewicht mit den anderen möglichen stark zu bevorzugen, so scheint dies keine Überinterpretation darzustellen.

Führt man eine weitergehende Konformationsänderung durch, so daß die beiden Porphinebenen in einer aufgeklappten Form zueinander stehen ($\varphi_1 = 75^\circ$, $\varphi_2 = 160^\circ$), so tritt eine deutliche Veränderung der abgeleiteten Soretbande ein (vgl. Abb. 8d), die nicht mehr mit der beobachteten im Einklang ist (vgl. Abb. 8e).

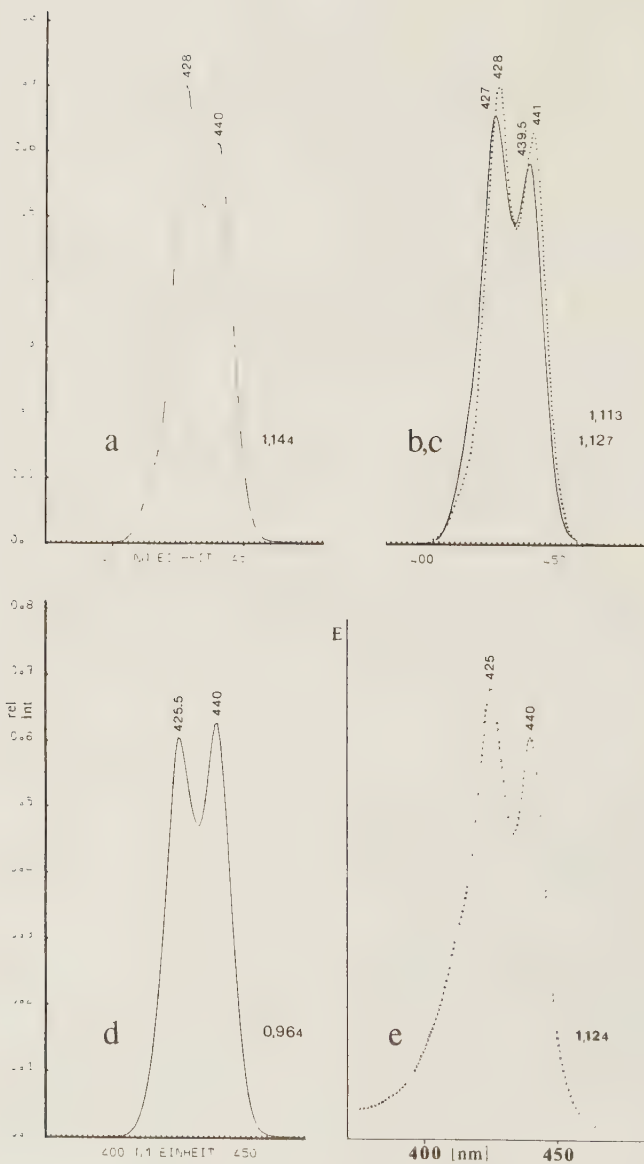
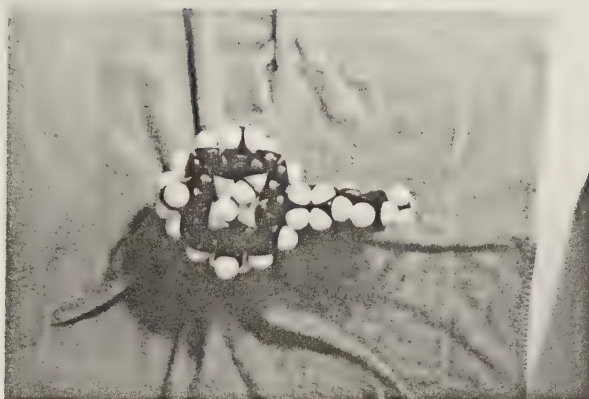


Abb. 8 Aus der Superposition der berechneten Teilbanden erhaltene Soretbanden des vierwertigen Kations 2a in Abhängigkeit von $\tilde{\varphi}_1$ und $\tilde{\varphi}_2$ (a: $\tilde{\varphi}_1=90^\circ$, $\tilde{\varphi}_2=180^\circ$; b: $\tilde{\varphi}_1=90^\circ$, $\tilde{\varphi}_2=-150^\circ$; c (···): $\tilde{\varphi}_1=75^\circ$, $\tilde{\varphi}_2=-160^\circ$; d: $\tilde{\varphi}_1=75^\circ$, $\tilde{\varphi}_2=160^\circ$; e: experimentell) mit dem relativen Extinktionsverhältnis $E_{\text{hypso}}/E_{\text{batho}}$.



A



B

B

Abb.9. Sterische Wechselwirkung der meso-ständigen Methylgruppe in 5² Position mit der benachbarten Methylenbrücke im Dimeren **2** ; im Vergleich zu Abb. 7 wird das Molekül von unten betrachtet. A = energetisch ungünstiger, B = günstiger (vgl. Tab.3).

Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß sich bei der Protonierung der freien Base die vier Wasserstoffatome im Zentrum des Porphinringes auf Grund ihres van - der - Waals - Radius sterisch behindern . Als Folge kann ein mehr oder weniger starkes Herausdrehen der Pyrroleinheiten aus der Ebene des Porphinringes erfolgen, wie es in einer Kristallstruktur des $(\text{TPP})\text{H}_4^{2+}$ ⁵⁰⁾ beobachtet wurde. Wohingegen in einem Dikation des $(\text{OEP})\text{H}_4^{2+}$ die Abweichung der Pyrrolebenen aus der Ebene des Porphinringes nur sehr gering ist ⁵¹⁾.

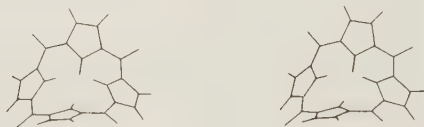


Abb. 10. Stereobild der Abweichung der Pyrrolebenen aus der Ebene des Porphinringes, wie es in der Kristallstruktur des $(\text{TPP})\text{H}_4^{2+}$ gefunden wird ⁵⁰⁾.

Für ein dem Dikation des TPP vergleichbares sterisches Verhalten der Pyrrolringe im Dikation des TMP 1a und seiner Derivate spricht die große Ähnlichkeit dieser Elektronenspektren. Während in den Spektren der Dikationen β - substituierter Porphyrine die kurzwelligere der beiden Q-Banden die intensivere ist, ist es bei den meso-aryl- und meso-alkyl-substituierten Porphinen umgekehrt (Bande I ist intensiver als Bande II). Dieser als ms-Spektraltyp bezeichnete Bandenverlauf ⁶⁹⁾ wird als Folge der verhältnismäßig großen Neigung der Ebenen der Pyrroleinheiten zu der der Porphinebene gedeutet ⁵⁰⁾. Ebenso wird die bathochrome Verschiebung der Soretbande der Dikationen der meso-Arylporphine von ~ 20 - 25 nm gegenüber ihrer freien Basen gedeutet, während bei den β -substituierten Porphinen diese Differenz nur ~ 5 nm beträgt.

Die Soretbande des Dikations von 1a wird bei gleichen Aufnahmebedingungen wie beim $(\text{TPP})\text{H}_4^{2+}$ immerhin noch 15 nm bathochrom verschoben. Dies ist auch insofern beachtlich, da die beobachtete bathochrome Verschiebung von 26 nm des $(\text{TPP})\text{H}_4^{2+}$ mit einer verstärkten Mesomerie des Phenylrestes mit dem Porphinkern erklärt wird, durch die Verdrillung der Pyrroleinheiten begünstigt ⁵⁰⁾. Ein vergleichbarer Mesomerie-Effekt ist bei der ms-Methylgruppe nicht möglich, wohl aber — wie auf Seite 86 erläutert — eine durch die Neigung im Dikation stabilisierende Wirkung auf den angeregten Zustand. Die unten erwähnten Konformations-

energieberechnungen zeigten nämlich eine auffallende sterische Wechselwirkung der *ms*-Methylgruppen mit den benachbarten β -ständigen Wasserstoffatomen im ebenen Porphinsystem von 1a, wodurch eine solche Neigung bevorzugt wird.



So betrug die Energiedifferenz zwischen der energetisch ungünstigeren Konformation A und der Konformation B immerhin 2,9 kcal/mol für die einzelne Methylgruppe,⁷⁵⁾ wenn man die Bindungslängen und Winkel für das meso-Tetramethylporphyrin zu Grunde legte, wie sie in der Kristallstruktur des Ni-TMP 1b gefunden werden.⁷⁰⁾ Selbst wenn die Bindungslänge der meso-Methylgruppe zum meso-C-Atom

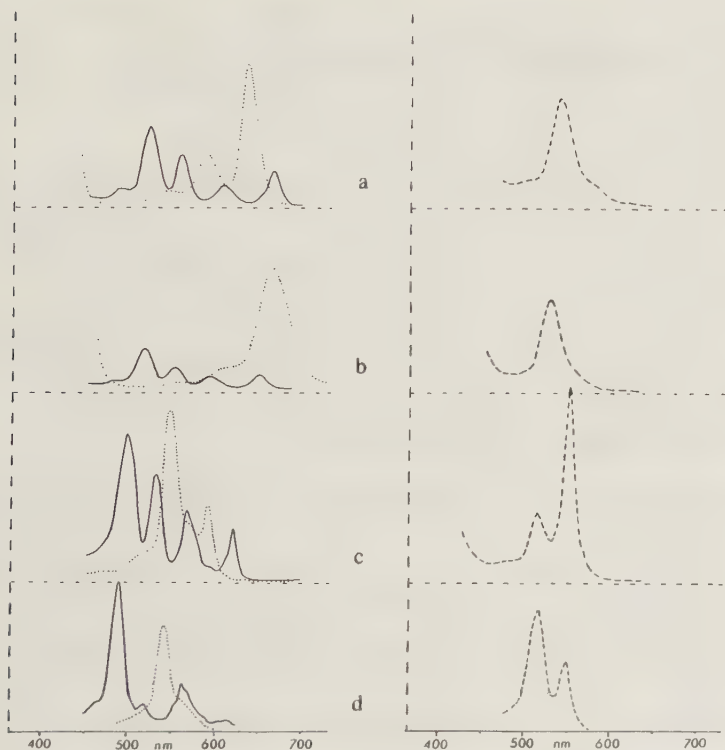


Abb. 11. Absorptionsspektren der freien Basen (—), der Dikationen (-----) und der Nickelkomplexe (---) des meso-Tetramethylporphyrins (a), des meso-Tetraphenylporphyrins (b), des Octaethylporphyrins (c) und des Porphyrins (d).

von 1,518 Å auf 1,568 Å vergrößert wird, beträgt die Energiedifferenz immer noch 2,4 kcal/mol. Auch wenn in der Kristallstruktur ein fast planarer Porphinring gefunden wird,⁷⁰⁾ begünstigt durch die Packung im Kristall, sollte in Lösung der meso-Substituent aus der Porphinebene herausgedrängt werden. Dieser Effekt sollte auf Grund der unsymmetrischen Anordnung der H-Atome der Methylgruppe zu den benachbarten β -H-Atomen der Porphinrings, wie in der Anordnung B deutlich erkennbar, eventuell sogar größer sein als bei dem analog symmetrisch senkrecht zur Ebene angeordneten Phenylring im meso-Tetraphenylporphin, wodurch sich auch der stärker ausgeprägte Unterschied der UV-Spektren im sichtbaren Bereich erklären ließe, der als ms-Spektraltyp bezeichnet wird. Diese Wechselwirkung wird auch durch den Vergleich der Bindungslängen und Winkel bestätigt, die in den Kristallstrukturen von Porphin, ms-TPP und meso-Tetra-n-propylporphin gefunden werden⁷⁴⁾. Danach wird das Brücken-C-Atom durch die meso-Substituenten deutlich nach außen gezogen.

Aber auch ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen über den Einfluß von β - und meso-Substituenten auf die Verschiebung der N-H-Protonen verschiedener Porphine in Trifluoressigsäure bestätigen die hier diskutierte Verdrillung der Pyrroleinheiten in den Dikationen⁷¹⁾:

Während z. B. die N-H-Protonen des größten Teils aller β -substituierten Porphine wie z. B. Octamethyl-, Etioporphyrin um $\delta = -4,8$ ppm erscheinen, werden die für meso-Tetramethylporphin bei $\delta = -3,01$ ppm und die für meso-Tetraphenylporphin bei $\delta = -2,07$ ppm in TFA beobachtet.

Dies bestätigt die auf Grund der Elektronenspektren gemachten Beobachtungen und zeigt, daß die β -substituierten Porphine auch als Dikationen planarer als die meso-substituierten sind, was bei einigen Dimeren des Etioporphyrin weiter unten noch zu berücksichtigen sein wird.

Nimmt man ein derartiges Kalottenmodell des vierwertigen Kations von 2a in dem die Pyrroleinheiten leicht aus der Ebene der Porphinaromaten — ähnlich dem $(\text{TPP})\text{H}_4^{2+}$ — herausgedreht sind, als Grundlage, so erhält man keine exakt senkrechte, sondern, wie in der Abbildung 12 dargestellt, eine geneigte Stellung der Porphinebenen zueinander. Dies steht im Einklang mit der oben gemachten Interpretation des beobachteten Spektrums, wonach für die planaren Porphinebenen in 2a keine exakt senkrechte Anordnung abgeleitet wurde.

Zur Überprüfung dieser qualitativen Aussage wurde zusätzlich eine Konformations-Energie-Berechnung durchgeführt.⁷⁵⁾ Als Grundlage für die Bindungslängen und



Abb. 12. Stereobild des vierwertigen Kations des Dimeren **2a** mit zur Porphinebene geneigten Pyrrolebenen.

Winkel des Porphinringes wurden die kristallographisch ermittelten Werte des Ni-TMP 1b, des Nickel-octaethylporphins ^{70,72)} und des Kupfer-meso-Tetra-n-propylporphins ⁷³⁾ herangezogen (vgl. Angaben in Tabelle 3). Die Porphinringe wurden dabei als vollständig planar angenommen. Variiert man die Torsionswinkel $\tilde{\varphi}_1$ und $\tilde{\varphi}_2$ in 20° - Schritten und führt gleichzeitig eine Energie-Minimalisierung der zur Methylenbrücke benachbarten meso-ständigen Methylgruppe um ihre C-C- Bindung durch, um deren sterische Behinderung möglichst gering zu halten, so erhält man den in Abb.13 dargestellten Ramachandran-plot. Wie schon früher erwähnt ²³⁾, zeigt er die starke sterische Behinderung der beiden Porphinringe bei Rotation um die beiden Bindungen der CH_2 - Brücke. Da in dieser Rechnung nur die Torsionswinkel, nicht aber auch gleichzeitig die Bindungswinkel oder -Längen variiert werden konnten, und die meso-Methylgruppe in 5'- Position eine starke Wechselwirkung zur Methylenbrücke aufweist, erscheint der Bereich der energetisch möglichen Konformationen sehr klein. Deshalb sind auch die iso-Energiekurven eingetragen, die noch 200 kcal/mol über der energetisch günstigsten Konformation liegen. Denn es konnte gezeigt werden, daß geringfügige Bindungswinkelveränderungen von nur 2° zum Teil erhebliche Energiegewinne bringen, da die

sterische Behinderung sofort erheblich nachlassen kann. Das Wesentliche war aber, daß die auf Grund der Elektronenspektren oben gemachte Aussage bestätigt wurde, wonach die beiden Porphinebenen in der energetisch günstigsten Konformation nicht exakt senkrecht ($\Phi_1 = \pm 90^\circ$; $\Phi_2 = \pm 180^\circ$) zueinander stehen, sondern leicht zueinander geneigt sein sollten ($\Phi_1 \approx 75^\circ$; $\Phi_2 \approx -165^\circ$ bzw. $\Phi_1 \approx 105^\circ$; $\Phi_2 \approx 165^\circ$). Wie in Tabelle 3 gezeigt, ist diese Energiedifferenz nur sehr gering (0.3 - 2.1 kcal/mol) und auch von den Bindungswinkeln abhängig, sie zeigt aber für die Bindungswinkel mit möglichst geringer sterischer Behinderung den größten Wert, d.h. auch die größte Abweichung von der senkrechten Stellung der beiden Ringe zueinander (Tab. 3, f u. g). Die zu dieser Konformation gehörige berechnete Soretbande ist in Abb. 8b, c dargestellt. Sowohl das Intensitätsverhältnis der beiden Teilbanden, wie auch die deutlich erkennbare hypsochrome Schulter der kurzwelligen Bande zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit der beobachteten Soretbande des vierwertigen Kations von 2a.

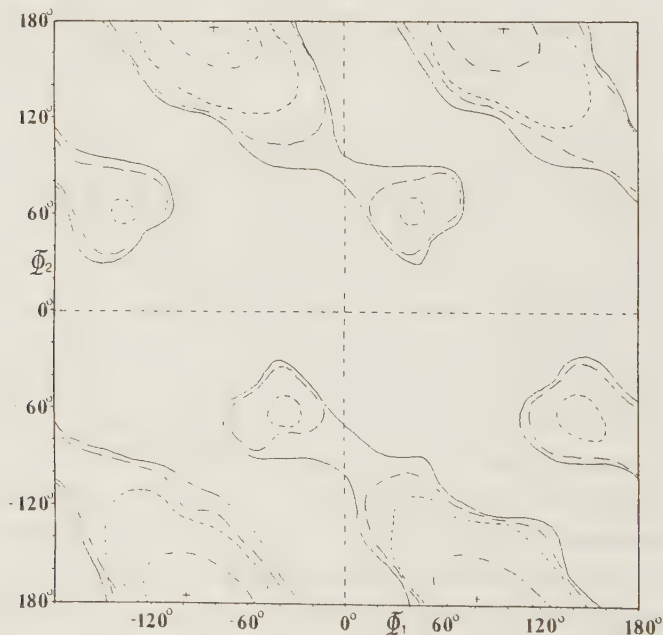
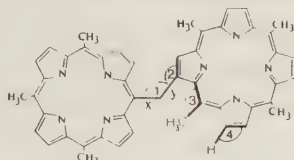


Abb. 13. Die isoenergetischen Kurven der Konformationen des Diporphinylmethans 2a als Funktion der Torsionswinkel Φ_1 und Φ_2 in 20° Schritten. Die markierten Positionen zeigen die energetisch günstigsten Konformationen an. (..... ca. 5,0 kcal/mol, ---- 10, ---- 100, — 500 und — 1000 kcal/mol über dem globalen Minimum +).

Tabelle 3.

Einfluß verschiedener Bindungslängen und Winkel auf die Abweichung von der exakt senkrechten Anordnung der Porphinebenen in 2 im Energieminimum.



	X	Y	1	2	3	4	Φ_1	Φ_2	ΔE_{tot1}	ΔE_{tot2}
a)	1,618	1,518	109,5°	125°	117,5°	127,2°	81°	-177°	-0,4kcal	0,0
b)	"	"	"	127°	"	"	"	-178°	-0,4	11,1
c)	"	"	"	123°	"	"	"	-175°	-0,4	-6,3
d)	"	"	105°	125°	"	"	83°	-176°	-0,3	-1,8
e)	"	"	113°	"	120°	"	79°	-170°	-1,2	-1,2
f)	1,525	1,525	105°	123°	"	"	80°	-167°	-2,1	-7,0
g)	"	"	"	"	"	125°	81°	-167	-1,4	-8,8

ΔE_{tot1} : Energiedifferenz zwischen der minimierten und der exakt senkrechten Anordnung ($\Phi_1=90^\circ$, $\Phi_2=180^\circ$) mit den veränderten Winkeln (1,2,3,4) und Bindungslängen (x,y).

ΔE_{tot2} : Energiedifferenz zwischen der minimierten Konformation mit veränderter Bindungslänge und Winkel und der Konformation a (Grundlage des Ramachandran-Plot in Abb.13).

Betrachtet man den Kurvenverlauf der exakt senkrecht zueinanderstehenden Porphinebenen $\Phi_1=90^\circ$, $\Phi_2=180^\circ$ und der am stärksten „abgekippten“ Anordnung ($\Phi_1=75^\circ$, $\Phi_2=-160^\circ$), so ist die Differenz dieser nur sehr gering. Die Übereinstimmung der berechneten mit der experimentellen Bande ist für beide Konformationen sehr gut. Es ist aber zu erkennen, daß die Berechnung der leicht „abgekippten“ Anordnung ein besseres Intensitätsverhältnis in Bezug zum experimentell gefundenen aufweist; auch ist dem zur Folge die hypsochrome Schulter der kurzwelligen Teilbande deutlicher. Diese Beispiele sollen die Grenzen dieses Modells aufzeigen.

Weiterhin sei darauf hingewiesen, daß die Kopplung der beiden Porphinchromophore auch von der Polarität des Lösungsmittels abhängt. So nimmt die Differenz der hypsochromen zur bathochromen Teilbande in einer $\text{CHCl}_3/\text{CF}_3\text{COOH}$ -Lösung mit steigender Konzentration an CF_3COOH deutlich zu. Nimmt man beim Versetzen einer Chloroformlösung von 2a mit CF_3COOH den Kurvenverlauf, wo im Bereich der Q-Banden nur noch der Bandenverlauf des vierwertigen Kations zu beobachten ist, als Ausgangspunkt, so ver-

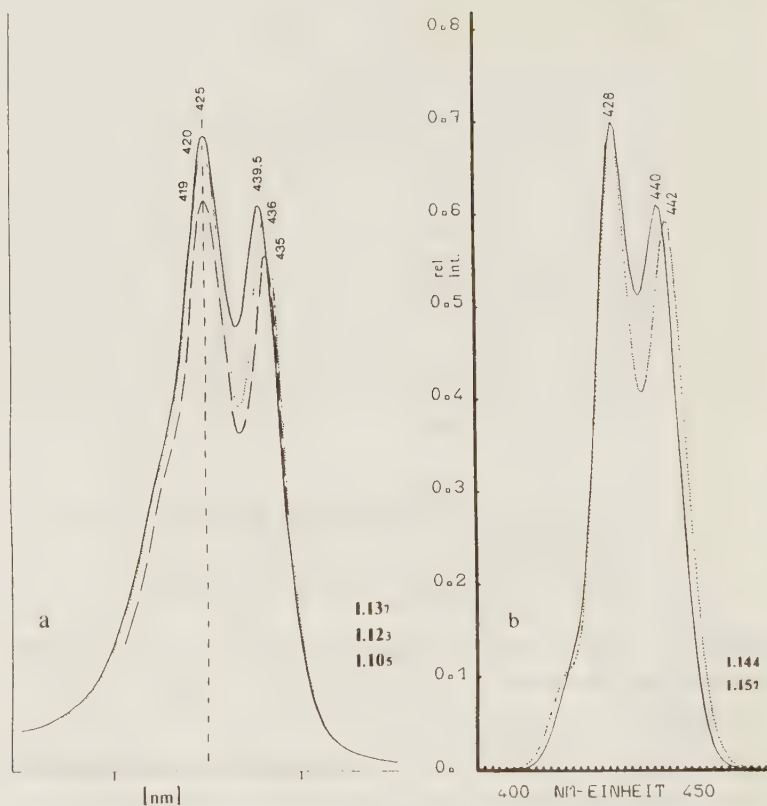


Abb. 14. Abhängigkeit der Aufspaltung der Soretbande vom Lösungsmittel. a: 2a in CHCl₃/1%TFA (—), CHCl₃/~8%TFA (.....) und CHCl₃/~25% TFA (----); zur Verdeutlichung wurden die hypsochromen Teilbanden alle auf eine Position gesetzt (senkrechte Zahlen: die beobachteten Bandenlagen); b: für 2a ($\Phi_1 = 90^\circ$, $\Phi_2 = 180^\circ$) mit $1.75 \frac{\epsilon^2}{D}$ (—) und $2 \frac{\epsilon^2}{D}$ (.....) berechnete Soretbanden. Die Extinktionsverhältnisse $E_{\text{hypso}}/E_{\text{bat}}$ sind rechts neben den Kurven.

größert sich bei weiterer Zugabe von CF₃COOH die Aufspaltung der beiden Teilbanden. Bei einer Konzentration von etwa 15% CF₃COOH erhöht sich die Differenz um etwa 1,6 nm. Dabei verändert sich aber die Bandenform deutlich, wie es in Abb. 14a dargestellt ist. Obwohl diese Differenzveränderung zwischen den beiden Teilbanden der Soretbanden nur sehr gering ist, entspricht dies einer Veränderung des $\frac{\epsilon^2}{D}$ -Wertes von $1,75 \frac{\epsilon^2}{D}$ auf $2 \frac{\epsilon^2}{D}$. Aus der Superposition der errechneten Banden läßt sich hierfür im Einklang mit dem experimentellen Wert eine Differenzveränderung von 1,8 nm messen.

Auch ist der damit veränderte Kurvenverlauf der berechneten und der experimentellen Soretbande in sehr guter Übereinstimmung (vgl. Abb. 14, b).

Dies macht auch deutlich, daß der hier aus Literaturdaten berechnete Wert

$\frac{\epsilon^2}{D}$ eine große Ungenauigkeit aufweisen sollte, da er empfindlich vom Lösungsmittel abhängig und von der Genauigkeit der Bestimmung der entsprechenden Monomeren-Bande bzw. λ_{mono} ist. Wohingegen die Intensitäten der einzelnen Teilbanden bzw. die Vektorsumme der dazugehörigen gekoppelten Dipole davon unabhängig sein sollten.

Während allerdings bei der berechneten Soretbande das Verhältnis der Peak-Höhen (entsprechend der Extinktion) von hypsochromer und bathochromer Teilbande auf Grund des veränderten $\frac{\epsilon^2}{D}$ - Wertes , entsprechend einer stärkeren Kopplung, von $E_{\text{hypso}}/E_{\text{batho}} = 1.145$ auf 1.157 zunimmt, beobachtet man bei den experimentellen Banden einen schwachen entgegengesetzten Trend: und zwar nimmt bei höherer Konzentration an Trifluoressigsäure das Verhältnis $E_{\text{hypso}}/E_{\text{batho}}$ von 1.137 auf 1.105 ab. Betrachtet man die Stellung der Dipole 1 und 3 in Abb. 7 so käme dies einer geringen Vergrößerung des Winkels zwischen diesen beiden gleich. Dies stünde im Einklang mit einer stärkeren Abstoßung der positiven Ladungen und damit der beiden Porphinebenen. Ein derartiger Einfluß der „Ionenatmosphäre“ des vierwertigen Kations wird weiter unten noch genauer diskutiert.

Dimere mit der Struktur 3

Da das konformative Verhalten der über eine Methylenbrücke β - β' -verknüpften Porphindimere der Struktur 3 nicht mehr so eindeutig zu klären ist, wie bei den vorherigen meso- β -verknüpften der Struktur 2 , seien einige mögliche , signifikant unterschiedliche Konformationen mit den dazugehörigen Dipol-Wechselwirkungen vorgestellt. Mit dem Stuart-Briegleb-Kalottenmodell als Grundlage, wurden nur die Konformationen in die nähere Betrachtung einbezogen, bei denen keine sterische Behinderung eintrat, bzw. die sich nahestehenden Gruppen immer noch einen größtmöglichen Abstand aufweisen. Die Porphinringe wurden vorerst als vollständig planar angenommen, d.h. die Pyrroleinheiten sind trotz der sich sterisch behindernden vier Wasserstoffatome im Zentrum nicht verdrillt, worauf weiter unten aber nochmals eingegangen werden muß. In Abbildung 15 und 17 sind einige berechnete Soretbanden für verschiedene Torsionswinkel φ_1 und φ_2 dargestellt und nachfolgend diskutiert.

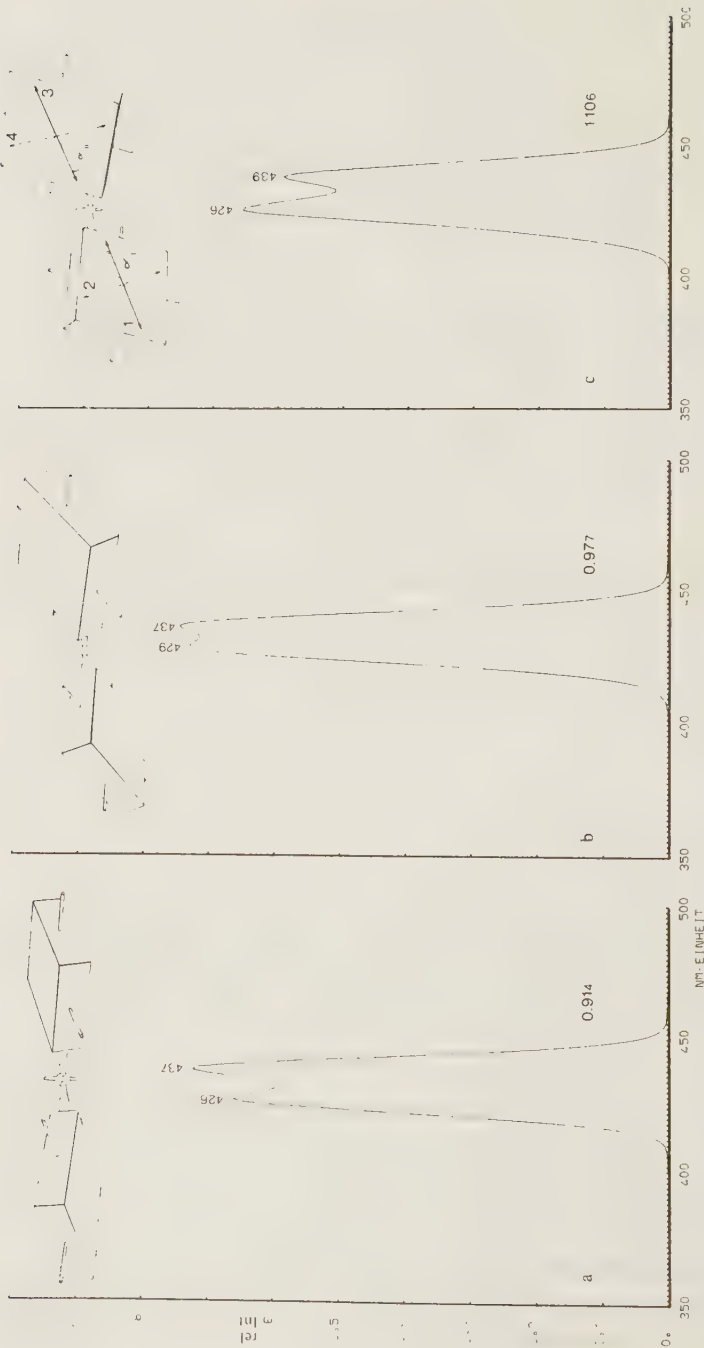


Abb. 15. Verlauf der berechneten Sorelbande für das vierwertige Kation des Dimers $\underline{3}$ bei konrotatorischer Veränderung der Torsionswinkel $\underline{\varphi}_1$ und $\underline{\varphi}_2$; eingezeichnet die dazugehörige schematisierte Stellung der Porphinebenen mit den Dipolen 1, 2, 3 und 4. a: $\underline{\varphi}_1 = \underline{\varphi}_2 = \pm 20^\circ$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 0^\circ$; b: $\underline{\varphi}_1 = \underline{\varphi}_2 = \pm 40^\circ$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 5^\circ$; c: $\underline{\varphi}_1 = \underline{\varphi}_2 = \pm 70^\circ$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 10^\circ$. Daneben das relative Extinktionsverhältnis $E_{\text{hypso}}/E_{\text{batho}}$.

So würde bei einer verhältnismäßig „ flachen “ Anordnung der beiden Ringe zueinander ($\tilde{\Phi}_1 = \tilde{\Phi}_2 = \pm 20^\circ$) – unter Berücksichtigung daß der Wert von $1.75 \frac{\epsilon^2}{D}$ verwendet wird – die 2 - 4 Kopplung für die „ in-Phase “ - Anordnung eine um ~ 3.0 nm hypsochrom verschobene (bei ~ 425 nm) intensive und für die „ gegen-Phase “ -Anordnung eine um ~ 3.0 nm bathochrom verschobene (bei ~ 431 nm) sehr schwache (da die beiden Dipole gewinkelt zueinander stehen) Teilbande ergeben. Die Kopplung der Dipole 1 und 3 ergibt hingegen nur für die „ in-Phase “ - Anordnung eine um 8 nm bathochromverschobene (bei 436 nm) intensive Bande. Eine derartige Soretbande wird für das vierwertige Kation von 3a nicht beobachtet. Auch bei den Torsionswinkeln $\tilde{\Phi}_1 = \tilde{\Phi}_2 = \pm 40^\circ$ erhält man eine Kurvenform, die mit der beobachteten Soretbande nicht im Einklang steht. Führt man an beiden Bindungen der Methylenbrücke eine weitergehende konrotatorische Bewegung aus ($\tilde{\Phi}_1 = \tilde{\Phi}_2 = \pm 70^\circ$), so stehen die H-Atome der Methylenbrücke zu denen der benachbarten meso-Methylgruppe auf Lücke (bei geringfügig weitergehender Drehung ($\tilde{\Phi}_1 = \tilde{\Phi}_2 = \pm 80^\circ$) beginnen sich die H-Atome dieser 20 - und 20' - meso-Methylgruppen und der β -H-Atome in 3 - und 3' - Position zu berühren). Die dazugehörigen Bandenlagen und relativen Intensitäten berechnen sich für die Kopplung der Dipole 1-3 für das vierwertige Kation von 3a nun mit 439.4 nm und 417.2 nm und für die 2-4 Kopplung mit 425.8 nm und 430.2 nm. Dies ergibt eine Superposition wie sie in Abbildung 15c dargestellt ist. Zwar zeigt sich schon eine große Ähnlichkeit mit den Soretbanden der dimeren vierwertigen Kationen der Struktur 3, allerdings weicht das Extinktionsverhältnis der beiden Teilbanden von dem experimentellen ab. Außerdem würde diese Konformation eine starke sterische Behinderung für den Substituenten R an der Methylenbrücke mit den benachbarten Methylgruppen in 20- und 20'-Position ergeben. Diese drei (15a-c) Konformationen würden auch mit Porphinringen, in denen die Pyrroleinheiten verdrillt sind keine wesentlich sterisch günstigeren Verhältnisse an der Methylenbrücke ergeben.

Folgende unsymmetrische Konformationen erscheinen sehr günstig, da in ihnen die meso-Methylgruppen und die benachbarten Methylen-Brücken H-Atome mit geringer sterischer Behinderung wie dargestellt zueinander stehen (Abb. 16).

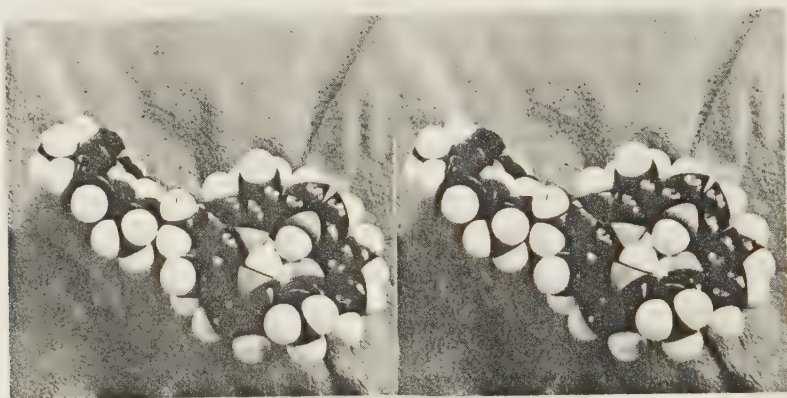


Abb. 16. Stereofoto der sterischen Situation der meso-Methylgruppen und der benachbarten Methylenbrücke im Dimeren **3**. Die Stellung der Porphyrinringe entspricht der in Abb. 17d, e; das mit „R“ gekennzeichnete H-Atom entspricht dem Methyl- bzw. Phenylsubstituenten in **3d** - **3i**.

Für diese Konformationen (vgl. Abb. 17) errechneten sich die Bandenlagen und Intensitäten, deren dazugehörige Kurvensuperposition in Abbildung 17 dargestellt sind.

Diese zeigen bis auf eine ($\tilde{\Phi}_1 = 100^\circ$; $\tilde{\Phi}_2 = 20^\circ$; Abb. 17c) eine auffallend gute Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Soretbanden der vierwertigen Kationen von **3a**, **3d**, und **3g** (vgl. Abb. 18) in den Lösungsmitteln CHCl_3 mit geringster Konzentration an CF_3COOH und $\text{CHCl}_3/\text{konz. H}_2\text{SO}_4$.

Danach scheint für **3a** eine Konformation ähnlich der von ($\tilde{\Phi}_1 = 100^\circ$, $\tilde{\Phi}_2 = -5^\circ$) im Einklang mit den Betrachtungen über die sterisch günstigste Anordnung der Porphyrinringe und gleichzeitig der Wechselwirkung der ausgedehnten Dipole bzw. der daraus errechneten Soretbande zu sein, während für das Methylderivat **3d** und das Phenylderivat **3g** die Konformation ($\tilde{\Phi}_1 = 100^\circ$, $\tilde{\Phi}_2 = -20^\circ$ und besonders ($\tilde{\Phi}_1 = 75^\circ$, $\tilde{\Phi}_2 = -22^\circ$) bzw. ($\tilde{\Phi}_1 = 70^\circ$, $\tilde{\Phi}_2 = -30^\circ$) vorzuliegen scheinen.

Auch stimmt die Beobachtung, daß sowohl in der berechneten wie auch experimentell beobachteten Soretbande des vierwertigen Kations von **3a** das Intensitätsverhältnis deutlich eine etwas intensivere hypsochrome Teilbande zeigt als

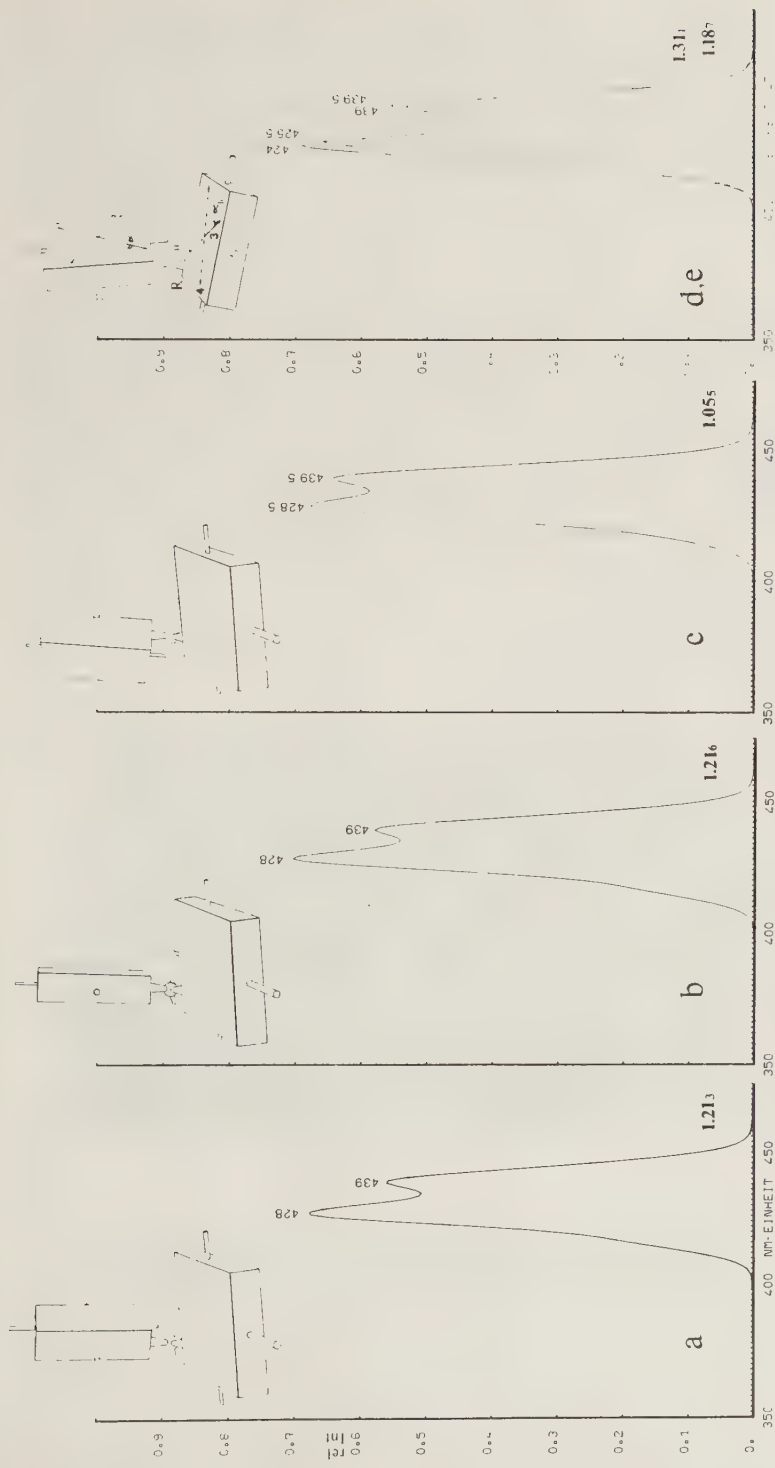


Abb. 17. Berechnete Soretbanden für verschiedene sterisch günstige Konformationen des dimeren vierwertigen Kations mit der Struktur $\mathbf{2}^+$ mit den dazu-gehörigen Verhältnissen der Peak-Höhen entsprechend dem Extinktionsverhältnis $E_{\text{hypo}}/E_{\text{batho}}$: a: $\tilde{\varphi}_1 = 100^\circ$, $\tilde{\varphi}_2 = -20^\circ$, $\alpha_I = 3^\circ$, $\alpha_{II} = 18^\circ$; b: $\tilde{\varphi}_1 = 100^\circ$, $\tilde{\varphi}_2 = 20^\circ$, $\alpha_I = 5^\circ$, $\alpha_{II} = 18^\circ$; c: $\tilde{\varphi}_1 = 100^\circ$, $\tilde{\varphi}_2 = -30^\circ$, $\alpha_I = 7^\circ$, $\alpha_{II} = 10^\circ$; d: $\tilde{\varphi}_1 = 100^\circ$, $\tilde{\varphi}_2 = -30^\circ$, $\alpha_I = 7^\circ$, $\alpha_{II} = 10^\circ$; e: $\tilde{\varphi}_1 = 100^\circ$, $\tilde{\varphi}_2 = -30^\circ$, $\alpha_I = 7^\circ$, $\alpha_{II} = 10^\circ$.

bei denen der Dimeren 3d und 3g und die Aufspaltung beider Teilbanden deutlich geringer ist. Hinzu kommt die Tatsache, daß die Konformationen $\tilde{\Phi}_1 = 75^\circ, \tilde{\Phi}_2 = -22^\circ$ bzw. $\tilde{\Phi}_1 = 70^\circ, \tilde{\Phi}_2 = -30^\circ$ besonders für größere Substituenten an der Methylenbrücke eine verhältnismäßig sterisch unbehinderte Situation ergeben.

In den Dimeren 3d, 3e und 3f führt die Methylgruppe ($R = -CH_3$) zu einer starken Einschränkung der konformativen Möglichkeiten im Vergleich zu 3a (Abb.19). Stellt man am Kalottenmodell die sich nahestehenden H-Atome der meso-Methylgruppen der 20 -, 20' - Positionen, sowie der Methylgruppe an der Brücke „ auf Lücke ” zum Wasserstoffatom der Methylenbrücke und zu dem der benachbarten β -Position, so entspricht dies einer sterisch günstigen Konformation mit den Torsionswinkel $\tilde{\Phi}_1 = 75^\circ$ und $\tilde{\Phi}_2 = -22^\circ$, wie sie in Abbildung 17e dargestellt ist.



Abb. 19. Stereofoto, das den sterischen Einfluß der Methylgruppe an der Methylenbrücke auf die Konformationen in 3d, 3e und 3f widerspiegeln soll.

Einen zur Methylgruppe sehr ähnlichen Einfluß auf das konformative Verhalten der Dimeren mit der Struktur 3 hat ein Phenylrest. Dies findet seinen Ausdruck in dem sehr ähnlichen spektroskopischen Verhalten der beiden Dimeren 3d und 3g. Die Konformation, in der der Phenylrest und die beiden Porphyrinringe die geringste sterische Behinderung aufweisen, weicht nur geringfügig von der des Methylderivates 3d ab. Die dazugehörigen Torsionswinkel betragen $\varphi_1 \approx 70^\circ$, $\varphi_2 \approx -30^\circ$ bzw. $\varphi_1 \approx -30^\circ$ und $\varphi_2 \approx 70^\circ$.

Obwohl diese Änderung der Konformation im Verhältnis zur vorhergehenden ($\varphi = 75^\circ$, $\varphi_2 = -22^\circ$ bzw. $\varphi_1 = -22^\circ$, $\varphi_2 = 75^\circ$) nur sehr gering erscheint, zeigt die dazugehörige berechnete Kurve einen deutlichen Unterschied (vgl. Abb. 17d) im Intensitätsverhältnis von hypschromer zu bathochromer Teilbande. Die Übereinstimmung mit der beobachteten Soretbande ist sehr gut (vgl. Abb. 18c). In dieser speziellen Konformation hat eine geringe Verkleinerung des Winkels zwischen den beiden Porphyrinbindungen an der Methylenbrücke, die durch die Phenylgruppe hervorgerufen werden kann, eine Verkleinerung des Winkels zwischen den Dipolen 1 und 3 zu Folge, wodurch die Intensität der bathochromen Teilbande zugunsten der hypsochromen verringert wird. Hinzukommt, daß in dieser Konformation auch eine geringfügig stärkere Kopplung zwischen den Dipolen 2 und 4 eintritt, deren hypsochrome Verschiebung der intensiven Teilbande der „In-Phase“-Anordnung noch etwas stärker als bei der Konformation des Methylenderivates 3d ist und somit die Differenz der beiden Teilbanden geringfügig vergrößert wird. Dies steht im Einklang mit den experimentell beobachteten Unterschieden der Soretbanden von 3d und 3g (Abb. 18b u. c).

Wird die Methylgruppe durch den Phenylring ersetzt, so beobachtet man eine deutliche bathochrome Verschiebung der aufgespaltenen Soretbande. Vergleicht man den Einfluß der β -Substituenten R^1 der Monomeren 1a - 1h, so scheint es gerechtfertigt, dieser Phenylgruppe in den Dimeren 3g und 3h eine zusätzliche bathochrome Verschiebung von etwa 3,0 nm zuzuschreiben.

Eine völlig andere Situation scheint für das Dimere 3g in dem Lösungsmittelgemisch $\text{CHCl}_3/\text{Ethanol}$ (1:1) vorzuliegen, in dem die Intensität der bathochromen Teilbande deutlich verkleinert ist. Dabei ist die Lage der Banden noch von der Art der Anionen (Cl^- , bzw. HSO_4^-) bzw. der hinzuge-

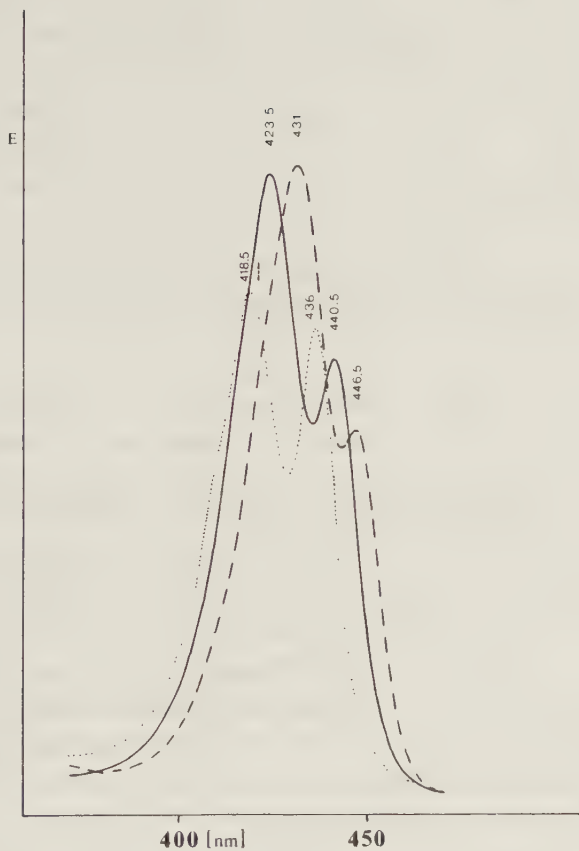


Abb. 20. Die Soretbanden des vierwertigen Kations des phenylsubstituierten Dimeren **3g** in verschiedenen Lösungsmitteln : — in $\text{CHCl}_3 / \text{Ethanol} (1:1) + 1\% \text{ 48\% H}_2\text{SO}_4$; -- in $\text{CHCl}_3 / \text{Ethanol} (1:1) + 1\% \text{ konz. HCl}$; in konz. H_2SO_4 .

fügten Säure (konz. HCl und 48% H_2SO_4) abhängig. Aber auch in Chloroform-
lösung bei steigender Konzentration an Trifluoressigsäure (TFA) wird für
dieses, dem Methylderivat 3d und 3a ein sehr ähnliches Verhalten beobachtet:
mit steigender Konzentration an TFA nimmt die Intensität der bathochromen
Teilbande ab und gleichzeitig die der Schulter an der hypsochromen Teil-
bande deutlich zu, während für 2a ein entgegengesetztes Verhalten be-
obachtet wurde. Geht man davon aus, daß dieses Modell der Wechselwirkung
ausgedehnter Dipole in dieser einfachen Form anwendbar ist - wofür weiter
unten noch andere Beispiele dimerer Porphine den Beweis liefern - dann kann
die Veränderung der Soretbanden dieser Dimeren nur als Folge einer Konfor-
mationsänderung der beiden Porphinringe zueinander gedeutet werden.

Da es sich bei den hier beschriebenen Dimeren um die Verknüpfung zweier
Dikationen handelt, wird die Situation der „Ionenatmosphäre“⁷⁶⁾ einen Einfluß
auf die Konformation haben, bedenkt man den geringen intramolekularen
Abstand zwischen den beiden zweifach-positiv geladenen Zentren von ca. 9,5 -
10 Å. So wird in diesem Fall der Grad der Dissoziation der hier vorliegenden
Ionenpaare und die Art deren Solvation (damit verbunden deren Radius) eine
wesentliche sterische Wirkung auf die Stellung der beiden Porphinringe ausüben.
Da dies von der Größe der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels,
von den Dipolstärken einzelner Gruppen und von der Möglichkeit der Bildung
von Wasserstoffbrücken abhängig ist, wird somit auch die Kopplung der
Übergangsmomente hiervon beeinflusst.

So ist bekannt, daß in Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante nach
der Bjerrumschen Theorie eine starke Assoziation der Ionenpaare vorliegt, d.h.
in Lösungsmitteln wie Chloroform ($\mu = 1.01$ Debye; Dielektrizitätskonstante
 $\epsilon = 4.81$) oder Ethanol ($\epsilon = 24.3$; $\mu = 1.69$ Debye) sollte sich das Anion in sehr
geringer Distanz zum zweifach-positiv-geladenen Zentrum des Porphinringes
aufhalten, wobei auch der Grad der Solvation der Ionen mit kleiner werdender
Dielektrizitätskonstante abnimmt⁷⁶⁾. Dies zeigt sich durch eine sehr deut-
liche Differenz der Lage und einem etwas veränderten Intensitätsverhältnis
der Soretteilbanden und auch der Q-Banden in Chloroform/Ethanol(1:1)-Lösung

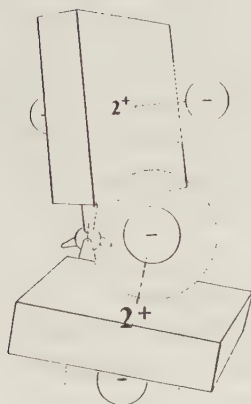


Abb. 21. Schematisierte Anordnung der Anionen am vierwertigen Kation der Struktur 3.

in Abhängigkeit der beiden Anionenarten $\text{Cl}^\ominus$ bzw. $\text{HSO}_4^\ominus$. Da mit 50% H_2SO_4 angesäuert wurde, sollte es sich hierbei um das Hydrogensulfat-anion handeln.

So liegt die Vermutung nahe, daß beim $[(\text{TMP})\text{H}_4]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^\ominus$ in Chloroformlösung (vgl. Tab. 1), das Chlorid -Ion ohne Solvathülle direkt an die N-H-Gruppen der Pyrroleinheiten assoziiert ist. Daraus sollte eine starke Neigung der Ebenen dieser zur Durchschnittsebene des gesamten Porphinringes folgen, wie sie im kristallinen Zustand des $(\text{TPP})\text{H}_4^{2+}$ beobachtet wurde. Obwohl hiermit eine Störung des konjugierten Elektronensystems verbunden sein sollte, wird gleichzeitig eine stabilisierende Wirkung auf den angeregten Zustand ausgeübt, da die Abstoßung der beiden positiven Ladungen im Innern des Ringes verringert wird. Im angeregten Elektronenzustand befinden sich an den N-Atomen Anhäufungsstellen der Elektronenwolken (vgl. Abb 4b, Zustand e_g^- ; S.57). Diese werden durch Protonierung stabilisiert⁴⁶⁾ und dadurch die Anregungsenergie ins Langwellige verschoben. Ebenso sollten polare, wasserstoffbrücken - bildende Lösungsmittel auf diesen polareren Anregungszustand wirken. Dies wird auch durch das erheblich bathochrom verschobene Spektrum des sterisch stark bedrängten meso-Tetra-phenyl-octaethylporphins bestätigt, das bereits mit Wasser zum Dikation reagiert⁷⁷⁾.

Auffallend ist die dazu hypsochrome Lage der Banden des Dikations von 1a in zwei so verschiedenen Lösungsmitteln wie konzentrierte Schwefelsäure und Trifluoressigsäure bedenkt man die großen Unterschiede der Dielektrizitätskonstanten, $\epsilon_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 110$ (20°C) bzw. $\epsilon_{\text{CF}_3\text{COOH}} = 8.55$ (20°C)⁷⁸⁾. Dies deutet auf eine stärkere Solvatation der Ionen und damit auf eine stärkere Trennung von Anionen und Kation hin, bzw. auf eine stärkere Planarität des Porphinringes. Während die Halbwertsbreite der Soretbande in diesen Lösungsmitteln für 1a etwa 10,8-11 nm beträgt, erhöht sie sich um 2nm auf $\Delta\lambda_{1/2} = 12.8 - 13$ nm in $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ (1:1) und auch in konz. HCl -Lösung. Dies deutet auf eine Erweiterung der konformativen Möglichkeiten des Porphinringes des Dikations in diesen als Wasserstoffbrücken-Donor und - Akzeptor für Anionen bzw. Kationen bekannten Lösungsmittel hin.

Nimmt man eine mehr oder weniger verdrehte Anordnung der Pyrroleinheiten in diesen Porphindikationen an, so sollte es in Lösung auch vier verschiedene Konformationen der Pyrroleinheiten geben, ähnlich denen, die für Porphyrinogene nachgewiesen wurden⁷⁹⁾:

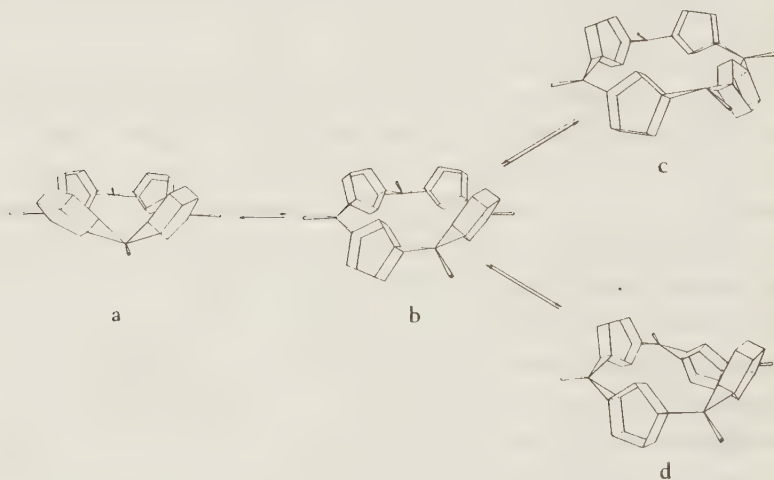
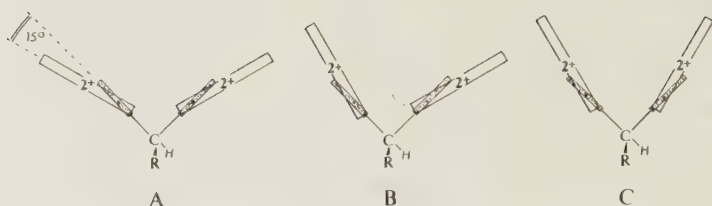


Abb. 22. Die vier grundlegenden schematisierten Stellungen der Pyrroleinheiten im Porphindikation, wenn diese nicht in der Porphinebene liegen (die Neigung der Pyrrolebenen ist zur Verdeutlichung übertrieben dargestellt, vgl. Abb. 10).

Bei den Porphyrinogenen konnte gezeigt werden, daß besonders die Liegestuhl-Konformation (Abb. 22, c) sehr stabile Wasserstoffbindungen zum Methanol bildet, in der beide gleichgerichtete benachbarte N-H-Gruppen zum gleichen Sauerstoffatom des Alkohols gebunden sind, während die Sattelkonformation (Abb. 22, d) nur sehr schwache und instabile Wasserstoffbrückenbindungen zum Alkohol ausbildet. Auf Grund der konformativen Ähnlichkeit in der Stellung der Pyrroleinheiten sollten ähnliche Möglichkeiten für diese Dikationen diskutabel sein.

Verwendet man reine konzentrierte H_2SO_4 als Lösungsmittel, die eine sehr große Dielektrizitätskonstante von 110 besitzt, so führt dies zu einer Ausdehnung der Ionenatmosphäre besonders der Anionen (HSO_4^-)⁸⁰⁾. Daraus folgt, daß die effektive Gesamtladung der einzelnen Porphinringe steigt und sich die vier positiven Ladungen stärker abstoßen. Dies begünstigt, wie bei Polyelektrolyten beobachtet⁸¹⁾, eine mehr gestreckte Konformation der beiden Porphinringe, wodurch, rein qualitativ abgeschätzt, die Intensität der bathochromen Teilbande im Verhältnis zur hypsochromen ansteigen sollte. Eine ähnliche Situation sollte auch vorliegen, wenn die Chloroformlösung der Phenylsubstituierten freien Base 3g mit konzentrierter 95-97 % H_2SO_4 ausgeschüttelt wird. Erstaunlicherweise verbleibt das dabei entstandene vierwertige Kation in der Chloroformphase, was auf ein insgesamt unpolares Ionenpaar schließen läßt. Über die Art der Anionen können nur Vermutungen angestellt werden. So beobachtet man für Pyridiniumhydrogensulfat in erhöhter Konzentration von H_2SO_4 in Nitromethan die Bildung von $PyH^+ \cdots HSO_4^- (H_2SO_4)_2$ Ionenpaaren⁸²⁾; ähnliches wäre auch in diesem Fall denkbar.

Daß diese Dimeren der Struktur 3 derartige unterschiedliche Konformationen, die auch nur eine geringe Energiedifferenz aufweisen sollten, leicht einnehmen können, ist eine Folge der bereits beim monomeren Dikation 1a diskutierten möglichen Verdrillung der Ebenen der Pyrroleinheiten gegenüber der Porphinebene. Dies sei in den stark schematisierten Anordnungen A, B und C der Pyrrolebenen (~~verdrillt~~) gegenüber den Porphinebenen ($\square \rightarrow \square$) dargestellt, bei denen die Torsionswinkel φ_1 und φ_2 unverändert bleiben. Die Porphinebene, die durch die vier meso-Positionen definiert wird, schließt mit der Ebene des Pyrrolringes rein fiktiv einen Winkel von 15° ein:



Behält man bei diesen drei prinzipiell unterschiedlichen Positionen A, B und C die für die planare Anordnung der Pyrroleinheiten gefundenen günstigsten Torsionswinkel $\tilde{\varphi}_1$ und $\tilde{\varphi}_2$ bei, wodurch sich die sterische Situation der Molekülgruppen direkt an der Methylenbrücke nicht wesentlich ändert, so ergeben sich die in Abbildung 23 stereoskopisch dargestellten Konformationen A, B und C.

Die sich daraus ergebende unterschiedliche Stellung der Dipole zueinander erklärt, bei einer rein qualitativen Abschätzung, die verschiedenen Formen der Soretbanden der vierwertigen Kationen mit der Struktur 3 in den verschiedenen Lösungsmitteln. In konz. H_2SO_4 wäre eine Konformation ähnlich wie in A begünstigt: da die Dipole 1 und 3 nur leicht gewinkelt hintereinander liegen, ergibt dies eine intensive bathochrome Bande, während die Wechselwirkung der fast orthogonal zueinander stehenden Dipole 2 und 4 eine intensivere kaum verschobene Bande ergäbe (Bezeichnung der Dipole wie in Abb. 17d, e). In Chloroform, angesäuert mit $\sim 1\%$ CF_3COOH sollte eine Konformation ähnlich der in B vorliegen: da die Dipole 1 und 3 nun gewinkelt zueinander sind, ergibt dies eine schwächere bathochrome Teilbande für die „in-Phase“-Anordnung und da die „gegen-Phase“-Anordnung eine geringe Intensität liefert, ergibt dies eine schwache hypsochrome Bande. Diese träte als Schulter der intensiven hypsochromen Teilbande auf, die durch die parallele Anordnung der beiden Dipole 2 und 4 erzeugt wird.

Vorausgesetzt, daß auch für die Dikationen mit verdrehten Pyrroleinheiten in erster Näherung immer noch die freie Drehbarkeit der beiden senkrecht zueinanderstehenden Dipole im monomeren Porphyrinring bzw. deren eingangs erläuterte Ausrichtung im Dimeren zulässig ist, dann ist der Verlauf der Soretbanden in dem Lösungsmittelgemisch Chloroform-Ethanol (1:1) und auch eventuell Chloroform/Trifluoressigsäure (1 : 9) am besten durch eine Konformation ähnlich der in C zu erklären :



Abb. 23. Stereobilder der Konformationen A, B und C, die durch die möglichen Stellungen der Pyrrolebene zur Porphinebene hervorgerufen wird, wie auf Seite 98 oben schematisiert dargestellt ist. Die Torsionswinkel φ_1 und φ_2 an der Methylenbrücke sind stets gleich (Erklärung im Text).

Der Winkel zwischen den Dipolen 1 und 3 wäre im Bereich von etwa 90° , dies ergäbe eine hypsochrome und eine gleichstarke bathochrome Bande. Während für die Wechselwirkung der immer noch mehr parallel angeordneten Dipole 2 und 4 in erster Linie nur die in Phase-Anordnung eine intensive ebenfalls leicht hypsochrome verschobene Teilbande ergäbe, die mit der hypsochromen Bande der Wechselwirkung 1-3 überlagern würde. Das Resultat für diese Soretbande wäre eine sehr intensive hypsochrome und eine schwächere bathochrome Teilbande mit einem Intensitätsverhältnis von etwa $(1+2) : 1$, wie es auch beobachtet wird. Diese muschelförmige Konformation C könnte durch die sicherlich eintretenden Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Ethanol und eventuell der Trifluoressigsäure begünstigt werden.

Aber auch bei einer planaren Anordnung der Porphinebenen im vierwertigen Kation, wie sie für die Berechnung als Grundlage verwendet wurde (vgl. Abb. 17 d, e), würde eine stärkere Abstoßung der beiden zweifach -positiv geladenen Zentren zu einer Aufweitung des Bindungswinkels an der Methylenbrücke führen und damit verbunden zu einer Vergrößerung des Winkels zwischen den Dipolen 1 und 3, was zu einer Intensivierung der bathochromen Teilbande führt.

Dimere di-Nickelkomplexe der Struktur 2 und 3

Wie schon bei der Interpretation der Spektren der monomeren Nickel-Komplexe 1b, 1e, 1g und 1h erwähnt, liegt auf Grund der sehr großen Halbwertsbreite deren Soretbanden die Vermutung nahe, daß der Porphinring in Lösung in der „ gewellten “ Form und nicht planar vorliegt. Während die Ausgangsverbindung Ni-TMP 1b in einer metallischen helleren rotvioletten und in einer metallischen schwarzen, tief dunkel blauvioletten Modifikation auskristallisieren kann, wurden von den dimeren di-Nickelkomplexen 2b, 3b, 3e und 3h im kristallinen bzw. (teilweise amorphen) Zustand nur die metallisch hellere rotviolette Modifikation beobachtet. Die metallisch fast schwarze, tief dunkel blauviolette Modifikation, die beim Umkristallisieren aus Benzol/ Ligroin erhalten wird , ergab nach der Kristallstrukturanalyse einen fast planaren Porphinring.⁷⁰⁾ Die hellere, rotviolette Modifikation sollte demzufolge in einer anderen Struktur auskristallisieren.

Leider gibt es über die Größe der Krümmung der Ebene von Metallporphinkomplexen in Abhängigkeit des zentralen Metallions und der Art der Substituenten am Porphinliganden nur im kristallinen Zustand umfangreiche Untersuchungen⁸³⁾, weniger aber darüber in Lösungen⁸⁴⁾. Es wurden darüber bisher nur Vermutungen im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Rotationsbarriere der Phenylringe in TPP-Derivaten gemacht^{85,86)}. ¹H-NMR-spektroskopische Messungen zeigten, daß der Ringstrom besonders durch meso-Substituenten geschwächt wird, was auf eine Faltung der Ebene zurückgeführt wurde⁸⁷⁾, wie sie auch im Kristallinen gefunden wird^{11,88)}. Danach scheint es gerechtfertigt, die vollständige Planarität der Porphinebene als Ausnahme anzunehmen⁸⁴⁾. Es sollte zulässig sein, die Krümmung, die kristallstrukturanalytisch gefunden werden, auch in Lösungen zu vermuten⁸⁴⁾.



Abb. 24. Stereobild der „gewellten“ Form der Porphinebene, die durch Metallionen mit zu kleinem Radius durch Kontraktion hervorgerufen wird, wie sie im Nickel-octaethylporphin gefunden wurde⁵²⁾.

Während zu große Ionenradien dachförmige Porphinebenen ergeben, führen zu kleine Radien, wie besonders das Nickel(II)-Ion, zu gewellten Ebenen (Abb. 24)⁵²⁾. Diese Verdrehung, die auch zu einer Störung der π -Konjugation führt, ist eine Folge der durch Kontraktion hervorgerufenen Verkürzung des Ni-N-Abstandes. So fand man bisher für die Ni-TPP-, Cu-TPP- und Pd-TPP-Komplexe nur stark gekrümmte Porphinebenen⁸³⁾, während für Ni-OEP sowohl eine planare wie auch gekrümmte Ebene kristallstrukturanalytisch beobachtet wird⁵²⁾, wohingegen für Ni-TMP 1a bisher nur die planare Form analysiert wurde⁷⁰⁾. Für mehrere Nickel-Chlorinderivate wurde ebenfalls aus dem genannten Grund nur die „gewellte“ Form beobachtet¹⁰²⁻¹⁰⁴⁾.

Diese „gewellte“ Form des Nickelporphinkomplexes führt in den dimeren Verbindungen zu qualitativ stark unterschiedlichen Konformationsmöglichkeiten, die bei einer planaren Anordnung des Porphinringes nicht auftreten.

Dies zeigen besonders schön die Spektren des di-Nickelkomplexes 2b und des Palladium-Nickel-Komplexes 2c, das sich in der Form der Soretbande von dem ersteren kaum unterscheidet (Es sei nur nebenbei erwähnt, daß die weniger strukturierte Form der aufgespaltenen Soretbande lediglich eine Folge der erheblich größeren Halbwertsbreite der Nickel-Porphinkomplexe ist):

In diesen ist die bathochrome Teilbande deutlich, wenn auch geringfügig, intensiver als die hypsochrome. Dies bedeutet, daß die Vektorsumme der Dipole 1 und 3 größer als die der Dipole 2 und 4 sein muß. Bei planarer Form der Porphinringe errechnet sich zwar für die energetisch mögliche Konformation mit den Torsionswinkeln $\tilde{\varphi}_1 = 75^\circ$, $\tilde{\varphi}_2 = 160^\circ$ eine geringfügig größere Vektorsumme für die bathochrome Bande. Deren Superposition ergab mit Teilkurven, die eine Halbwertsbreite von $\Delta\lambda_{1/2} = 19\text{nm}$ aufwiesen, aber nur eine breite fast symmetrische glockenförmige Kurve. Aus allen anderen Konformationen resultierte stets eine schwächere bathochrome Bande, da die Dipole 1 und 3 immer gewinkelt zueinander stehen, während die Dipole 2 und 4 keine wesentliche bzw. meistens nur eine schwache Kopplung aufweisen und die dazugehörigen Banden nur gering verschoben sind.

Die Situation ändert sich, wenn die „gewellte“ Form der Nickel-Komplexe (Abb. 24) als Grundlage für die Konformationsbetrachtung herangezogen wird. Es treten dann zwei verschiedene Konformere auf, wie sie in Abb. 26 sterisch dargestellt sind. Die „pseudo-äquatoriale“ Konformation sollte energetisch günstiger sein, da besonders die H-Atome der Methylenbrücke in dieser Anordnung einen maximalen Abstand zu den benachbarten β -ständigen Wasserstoffatomen des Ringes 1 aufweisen, während sie sich in der „pseudo-axialen“ Anordnung sterisch

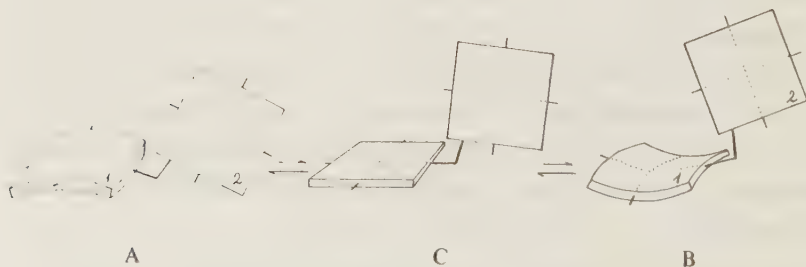


Abb. 25. Schematisierte mögliche Stellungen der Porphinringe bei „gewellter“ Form der Ebenen im di-Nickelkomplex 2b: A = pseudo-äquatorial, B = pseudo-axial, C = planar.



Abb. 26. Stereobilder des dimeren di-Nickelkomplexes 2b mit „gewellten“ Porphinebenen in pseudo-äquatorialer (A) und pseudo-axialer Anordnung (B). Darunter (C) die exakt senkrechte Anordnung mit planaren Porphinebenen.

behindern. Auch hier ist in der Konformation A noch die zusätzliche Möglichkeit gegeben, durch ein leichtes Abwinkeln des Ringes 2, wie schon beim vierwertigen Kation gezeigt, die sterische Wechselwirkung der Methylenbrücken-H-Atome mit den H-Atomen der direkt benachbarten meso- Methylgruppe deutlich zu verringern. Diese Konformation (siehe Abb. 26 A) wurde als Grundlage für die Berechnung der Dipol-Wechselwirkung verwendet. Die Durchschnittsebene dieser verdrehten Porphine wird durch die vier in dieser Ebene liegenden Stickstoffatome festgelegt. Für die Berechnung wurde vereinfacht die gleiche Dipollänge verwendet wie für die vierwertige Kationen, da die Länge des Übergangsmomentes der Soretbande der entsprechenden monomeren Nickelkomplexe (1.30 Å) nicht wesentlich von der der monomeren Dikationen (1.38 Å) abweicht.

In Abb.27 sind die aus der Superposition der Einzelbanden erhaltenen Kurven und die experimentell beobachteten Soretbanden des dimeren di-Nickelkomplexes 2b und des dimeren Nickel-Palladium-Komplexes 2c dargestellt. Die Übereinstimmung ist gut. Allerdings hängt die Kurvenform der Superposition deutlich von der Halbwertsbreite der Teilbanden ab. Deshalb ist diese in Abhängigkeit steigender Breite dargestellt. In jedem Fall bleibt der hypsochrome Teil der berechneten Soretbande intensitätsschwächer als der bathochrome. Hinzukommt, daß der experimentell beobachtete Unterschied der Soretbanden des dimeren Ni-Pd-Komplexes 2c gegenüber der des di-Nickelkomplexes 2b hiermit erklärt werden kann. So zeigt die Soretbande für 2c eine deutlichere Aufspaltung mit einer intensiveren bathochromen Teilbande. Einen gleichen Unterschied zeigt die berechnete Kurve, wenn sie aus Teilkurven zusammengesetzt ist, deren Halbwertsbreite geringfügig (ca. 1.5 nm) kleiner ist. Wie der Vergleich zeigt, ergibt dies ein qualitativ richtiges Bild, bedenkt man, daß auch die Halbwertsbreite des monomeren Palladiumkomplexes 1c um 3nm geringer ist als die des Nickelkomplexes 1b (vgl. Tab. 1). Allerdings ist eine geringfügig andere energetisch günstige Konformation für 2c gegenüber 2b als Ursache für diese Änderung der Soretbande nicht auszuschließen.

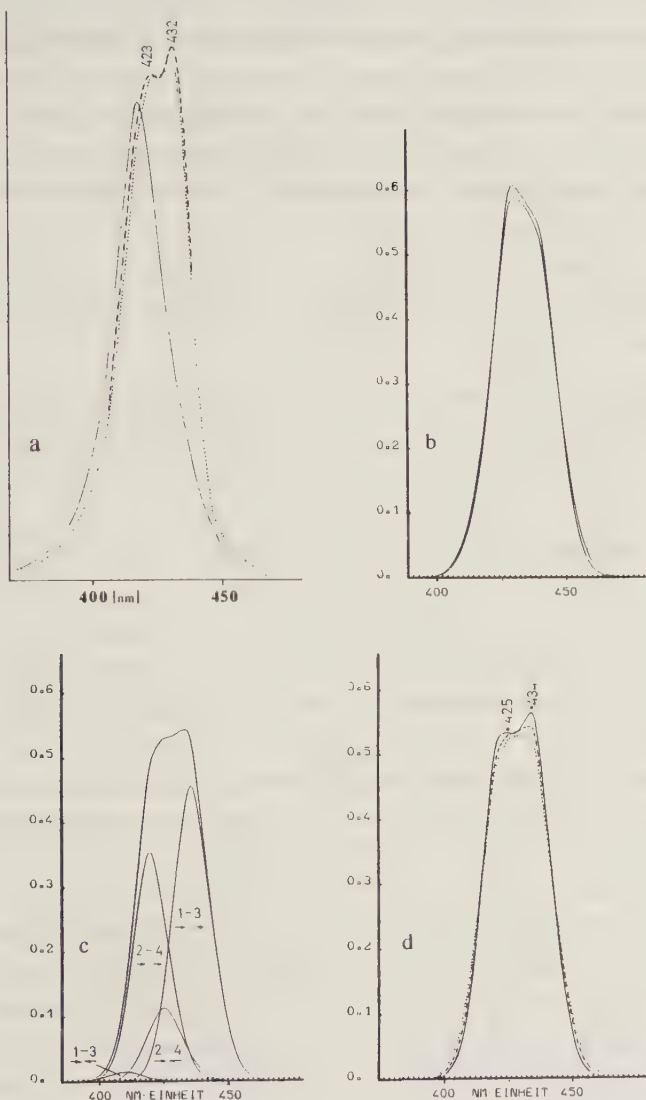


Abb. 27. a) Experimentell beobachtete Soretbande des di-Nickelkomplexes **2 b** (.....) und des dimeren Nickel-Palladium-Komplexes **2 c** (---) sowie des Ni-TMP **1 b** (—) in CHCl_3 ; b) berechnete Soretbande für die exakt senkrechte Anordnung vollständig planarer Porphyrinringe (—) in **2 b** (vgl. Abb. 7); c) berechnete Soretbande für die Konformation mit „gewellten“ Porphyrinringen in der pseudo-äquatorialen Konformation wie sie in Abb. 26A (S.103) dargestellt ist, (mit den dazugehörigen aus der Dipol-Wechselwirkung abgeleiteten Teilbanden; $\Delta\lambda_{1/2}=19 \text{ nm}$); d) Einfluß der Halbwertsbreite auf die Gesamtform der berechneten Soretbande, bei gleicher Konformation wie in c) $\lambda = 423 \text{ nm}$.

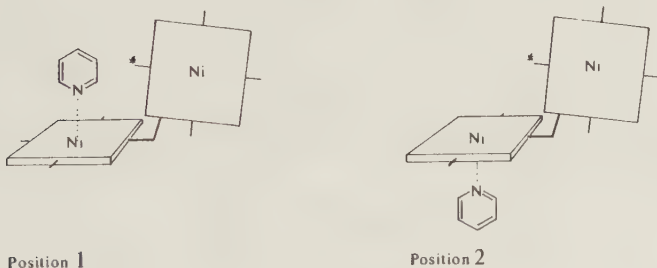
Die Addition zweier basischer Liganden an die diamagnetischen Nickel(II)-Porphin-komplexe führt zu den paramagnetischen quadratisch-bipyramidalen Komplexen.⁸⁵⁾ Dies führt zu einer Vergrößerung des Ni-N-Abstandes im Porphin, da auf Grund der Anlagerung zweier axialer Liganden ein Elektron aus dem d_{z^2} - in das leere $d_{x^2-y^2}$ -Orbital gedrängt wird. Deshalb weist der entsprechende bis-Imidazol-Komplex des NiTMPyP eine planare Ebene auf.⁸⁹⁾ Auch im Fall des planar auskristallisierten Ni-OEP ist nicht auszuschließen, daß es sich hierbei um einen quadratisch-pyramidalen Komplex fünf-fach koordinierten Nickels handelt, in dem der Ligand durch das π -System einer Pyrroleinheit des darüberliegenden Porphinringes gebildet wird.

Für Ni(II)-Porphyrin-Komplexe wird eine unterschiedliche Stöchiometrie mit axialen Basen beobachtet.⁹⁰⁾ So werden mit Pyridin hauptsächlich 1:1 - Komplexe, mit Piperidin sowohl 1:1 wie auch 1:2 Komplexe beobachtet. Dies ist abhängig von der Basizität der Liganden und von der Art der Substituenten am Porphin: elektronenschiebende erschweren und elektronenziehende erleichtern die Anlagerung. Für Ni-TPP-Derivate werden weniger stabile Komplexe beobachtet, wie für meso-unsubstituierte Porphine. Die Soretbande ist bei der Anlagerung von Piperidin bzw. Pyridin an letztere deutlich um $\sim 30\text{nm}$ bathochrom verschoben,⁹¹⁾ während für $\text{NiTPP}(\text{Pip})_2$ diese Verschiebung nur noch 17.5 nm ⁹⁰⁾ und für $\text{NiTMP } \underline{1b}$ in Piperidin nur noch 12nm beträgt. Dagegen wird für $\text{NiTMP } \underline{1b}$ in reiner Pyridinlösung keine Verschiebung und keine für die Bildung paramagnetischer Ni(II)-Porphinkomplexe typische Spektrenveränderung wie in Piperidin beobachtet²³⁾.

^1H -NMR-spektroskopisch lies sich allerdings deutlich eine Anlagerung von Pyridin an $\text{NiTMP } \underline{1b}$ und die dimeren di-Nickelkomplexe $\underline{2b}$ und $\underline{3e}$ zeigen.^{23,33)} Es treten dabei aber nur im Verhältnis zu paramagnetischen Ni-Deuteroporphyrinkomplexen⁹¹⁾ geringe Verschiebungen auf und es wird keine Verbreiterung der Signale beobachtet, wie es typisch für das Verhalten dieser Komplexe ist⁸⁵⁾. An ^1H -NMR-Untersuchungen mit Piperidin und auch mit Pyridin konnte gezeigt werden, daß es ein kompliziertes Gleichgewicht zwischen fünf-fach koordinierten „low-“ und „high-spin“-Komplexen neben sechsfach koordinierten paramagnetischen existiert. Dabei scheint der fünf-fach koordinierte Komplex in der „low-spin“-Form stabiler zu sein als der entsprechende „high-spin“-Komplex⁸⁵⁾.

Nimmt man an, daß die Anlagerung eines Liganden zum fünf-fach koordinierten Komplex bereits zu einer besseren Planarität des Porphinringes führt, wie es

für den sechs-fach koordinierten angenommen wird,⁸⁹⁾ so sollte dies für den di-Nickelkomplex 2b zu einer Veränderung der Stellung der beiden Porphyrinringe zueinander führen. Damit sollte eine Veränderung der Intensitätsverhältnisse der beiden Teilbanden gekoppelt sein. Dies sollte besonders in Pyridinlösung zu beobachten sein, da die Form der Soretbande von NiTMP 1b in Pyridin nicht durch überlagerte Gleichgewichte mit „high-spin“-Komplexen wie in Piperidin gestört wird.



Aber auch die alleinige Annahme, daß die axiale Anlagerung des Liganden von „oben“ in die Position 1 sterisch ungünstiger als die von „unten“ in Position 2 ist, sollte dazu führen, daß im Gleichgewicht die beiden Porphyrinringe eher zusammen als auseinander gedrückt werden, d. h. der Winkel zwischen den Dipolen 1 und 3 (Abb. 7) wird kleiner bzw. die Konformation ähnlich wie in Abb. 26 (C) wird energetisch günstiger. In der Form der aufgespaltenen Soretbande sollte dies zu einer Verringerung der Intensität der bathochromen Teilbande zugunsten der hypsochromen führen, da die Intensität der „in-Phase“-Anordnung der Dipole 1 und 3, die der bathochromen Teilbande entspricht, mit kleiner werdendem Winkel zugunsten der der „gegen-Phase“-Anordnung abnimmt. Dies steht auch mit den experimentell beobachteten Unterschied der Form der Soretbande des dimeren di-Nickelkomplexes 2b in Chloroform bzw. in Pyridin im Einklang. Wie deutlich aus dem Verlauf der Bande in Pyridinlösung zu erkennen ist, zeigt die hypsochrome Teilbande eine stärkere Intensität als in der Chloroformlösung. Dies ist besonders im Verlauf des Differenzspektrums der beiden gleichkonzentrierten Lösungen zu erkennen, bei dem sich die Pyridinlösung im Probenstrahlengang und die Chloroformlösung im Referenzstrahl befand. (Abb. 27 e). Daß es sich hierbei nicht um ein Artefakt handelt, in dem Spuren eventuell vorhandener monomerer Bestandteile eine Verfälschung hervorrufen können, ließ sich dadurch ausschließen, daß der

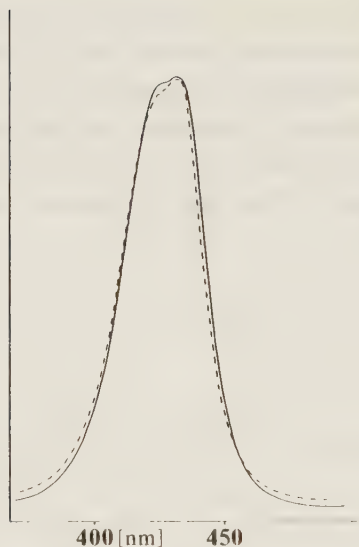


Abb. 27. e) Soretbande des di Nickelkomplexes **2b** in in Pyridin (—) und in CHCl_3 (.....).

Verlauf der Bande beim Versetzen der Pyridinlösung mit 50% Chloroform bzw. der Chloroformlösung mit 50% Pyridin völlig identisch ist. Mögliche paramagnetische Anteile in der reinen Pyridinlösung sollten als Ursache ebenfalls ausgeschlossen werden können, da ein vergleichendes Spektrum von **2b** in reiner Piperidinlösung eine intensivere bathochrome Teilbande zeigt, die als Folge des Auftretens paramagnetischer Anteile in diesem Gleichgewicht erscheint.

Im Einklang mit dieser — wenn auch geringen Veränderung — steht die ^1H -NMR-spektroskopisch beobachtete deutliche Hochfeldverschiebung der $\text{CH}_3^{(*)}$ -Gruppe in 5'-Position in **2b**, die durch den Wechsel von CDCl_3 durch d_5 -Pyridin um weitere 0,3 - 0,4 ppm gegenüber den anderen CH_3 -Signalen hochfeld verschoben wird.²³⁾ Diese Konsequenz ist allerdings nicht eindeutig, da auch ein möglicher Pyridinligand in der Position **1** einen Effekt in dieser Richtung ausüben kann. Entschieden eindeutiger dagegen ist die signifikante zusätzliche Tieffeldverschiebung der Protonen der Methylenbrücke sowie der CH_3 -Gruppe in 20'-Position um 0,34 bzw. um 0,07 ppm, die durch den alleinigen Einfluß des Pyridins nur schwer erklärlich ist. Mit dieser Veränderung der Planarität würden auch die ^1H -NMR-spektroskopisch beobachteten Verschiebungen beim Wechsel dieser Lösungsmittel verständlich werden.²³⁾

Das Spektrum des an der Methylenbrücke unsubstituierten dimeren di-Nickelkomplexes 3b zeigt eine fast symmetrische breite Soretbande, die deshalb entweder nur aus zwei Teilbanden gleicher Intensität gebildet wird, oder aber, da die hypsochrome Flanke eine etwas geringere Steigung als die bathochrome aufweist, aus einer etwas intensitätsschwächeren hypsochromen und einer dazu geringfügig intensiveren bathochromen Teilbande zusammengesetzt ist (Abb. 28a). Aus dem Verlauf der experimentellen Soretbande von 3b ist jedenfalls auszuschließen, daß die bathochrome Teilbande in diesem Fall die schwächere Bande ist, wie es für das vierwertige Kation von 3a beobachtet wird. Das bedeutet, daß die Konformation des di-Nickelkomplexes 3b mit der des vierwertigen Kations 3a (vgl. Abb. 16) nicht übereinstimmen sollte. Die beste Übereinstimmung zwischen berechnetem und beobachtetem Verlauf der Soretbande ergibt sich bei einer Konformation mit den Torsionswinkeln $\varphi_1 = \varphi_2 \approx 20^\circ$ wie sie in Abb. 15a schematisiert ist. Es wurde wieder angenommen, daß die Ebene des Porphinringes in der „gewellten“ Form vorliegt. Aber auch in der „ebenen Form“ ergibt sich ein Kurvenverlauf, der mit der beobachteten übereinstimmt. Die Halbwertsbreite der Soretbande der einzelnen Nickelkomponente wurde wieder mit $\Delta\lambda_{1/2} = 22 \text{ nm}$ angenommen (vgl. Tab. 1, 1g: $\Delta\lambda_{1/2} = 22 \text{ nm}$), womit die berechnete Soretbande die in Abb. 28 b(a) dargestellte Form annimmt (vgl. dazu die berechnete Soretbande des vierwertigen Kations von 3a mit dieser Konformation in Abb. 15 a), die mit der beobachteten auch in Bezug auf die Pseudo-Halbwertsbreite (s. Abb. 28 a und b) sehr gut übereinstimmt.

Die dimeren di-Nickelkomplexe 3e und 3h sollten etwa die Konformation aufweisen, die die dazugehörigen vierwertigen Kationen von 3d und 3g in CHCl_3 / 2 % Trifluoressigsäure einnehmen (vgl. Abbildung 17 d, e). Nimmt man für die Superposition der berechneten Bandenlagen nicht Kurven mit der Halbwertsbreite von $\Delta\lambda_{1/2} = 14 \text{ nm}$, wie oben für die vierwertigen Kationen, sondern mit $\Delta\lambda_{1/2} = 22 \text{ nm}$, dann erhält man einen Kurvenverlauf, der mit der beobachteten Soretbande von 3e und 3h gut übereinstimmt (vgl. Abb 28 a(b) und 28 b(c, d)). Allerdings muß betont werden, daß in Folge der erhöhten Halbwertsbreite der Nickelkomplexe und damit verbunden der entschieden weniger scharf ausgeprägten Aufspaltung der Soretbanden eine Präzisierung der Bandenform wie bei den vierwertigen Kationen nicht möglich ist.

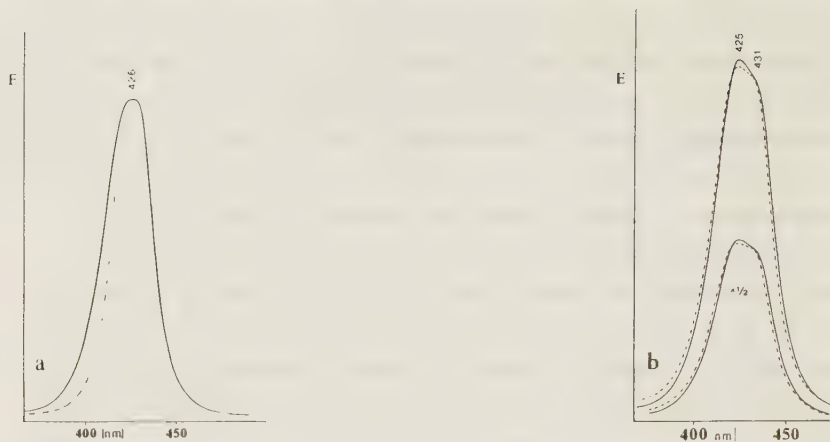


Abb. 28a. Experimentelle Soretbande der di-Nickelkomplexe **3b** (a) in CHCl_3 (---: Verlauf einer völlig symmetrischen Soretbande, die bei Spiegelung der bathochromen Flanke entsteht) und **3h** (b) in Pyridin (—) bzw. in CHCl_3 (---).

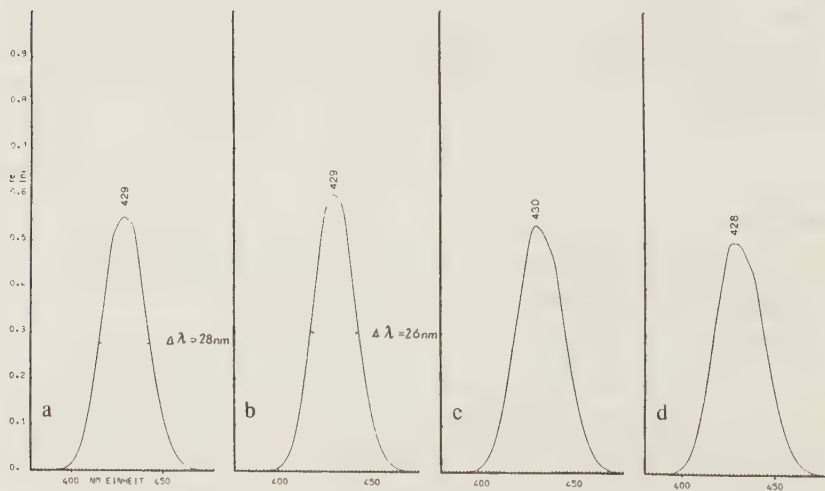


Abb. 28b. Berechnete Soretbanden verschiedener Konformationen des di-Nickelkomplexes der Struktur **3** wie sie in Abb. 15 und Abb. 17 dargestellt sind: a) $\tilde{\Phi}_1 = \tilde{\Phi}_2 = \pm 20^\circ$, $\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ nm}$, vgl. Abb. 15a; b) $\tilde{\Phi}_1 = \tilde{\Phi}_2 = \pm 40^\circ$, $\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ nm}$, vgl. Abb. 15b; c) $\tilde{\Phi}_1 = 100^\circ$, $\tilde{\Phi}_2 = -20^\circ$, $\lambda_{\text{max}} = 428 \text{ nm}$, vgl. Abb. 17a; d) $\tilde{\Phi}_1 = 75^\circ$, $\tilde{\Phi}_2 = -22^\circ$, $\lambda_{\text{max}} = 428 \text{ nm}$, vgl. Abb. 17e.

Auf Grund der angenommenen Konformation wie sie in Abb. 17 d, e dargestellt ist, und unter Berücksichtigung des Einflusses des Nickelions auf die Planarität des Porphyrinringes, wie sie oben für das Dimere mit der Struktur 2 diskutiert wurde, sollte auch für das Dimere 3h eine Veränderung der Soretbande in Pyridinlösung auftreten, die der für 2b gleichen sollte. Dies konnte auch beim Wechsel des (Abb. 28b) Lösungsmittels von CHCl_3 nach Pyridin beobachtet werden. So wird auch hier die hypsochrome Teilbande geringfügig intensiver. Auch bei diesem Dimeren kommt es zu einer sehr ähnlichen Konformationsveränderung und damit verbunden zu einer Intensitätsveränderung, wie sie bereits für 2b abgeleitet wurde, daß bei der Wechselwirkung mit Pyridin die Planarität des Porphyrinringes zunimmt.

Auch für das Dimere 3a wurde eine Konformations-Energie-Berechnung durchgeführt,⁷⁵⁾ um die hier gemachten Interpretationen weiter zu überprüfen. Auf der Grundlage der Bindungslängen und Winkel, wie sie schon für die Porphyrinringe des Dimeren

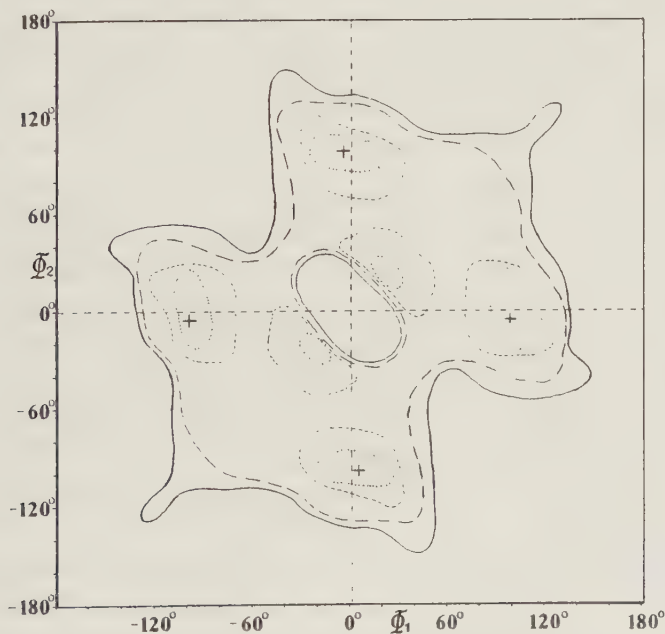


Abb. 29. Isoenergetische Kurven der Konformationen des Diporphinylmethans 3a als Funktion der Torsionswinkel Φ_1 und Φ_2 in 20° Schritten. Die markierten Positionen zeigen die energetisch günstigsten Konformationen an; (..... 50 kcal / mol, ---- 100 kcal / mol, --- 500 kcal / mol, — 1000 kcal / mol über dem Minimum (+)).

der Struktur 2 verwendet wurden, wurde die Konformationsenergie als Funktion der Bindungswinkel $\tilde{\varphi}_1$ und $\tilde{\varphi}_2$ berechnet. Die beiden zur Methylenbrücke direkt benachbarten meso-Methylgruppen wurden dabei in ihrer Stellung um die Bindung zur meso-Position minimalisiert. Auch wenn hier wieder das Problem der Ungewißheit über die exakten Bindungslängen und Winkel, sowie die Tatsache, daß diese nicht energetisch günstig während der Rotation um $\tilde{\varphi}_1$ und $\tilde{\varphi}_2$ geändert werden konnten und den Bereich der energetisch möglichen Konformationen stark einengen, so läßt der Verlauf der isoenergetischen Kurven eine deutliche Übereinstimmung mit den oben gemachten Konformationsbetrachtungen erkennen. Die drei lokalen Energieminima (und ihre entsprechenden spiegelbildlichen Anordnungen) des in der Abbildung 29 dargestellten Ramachandran-Plots entsprechen den oben diskutierten Konformationen. Allerdings ist erstaunlich, daß die relativen Energien der symmetrischen Konformation ($\tilde{\varphi}_1 = \tilde{\varphi}_2 \approx 20^\circ$) so erheblich über dem absoluten Minimum liegen. Dies ist sicherlich zu einem großen Teil auf die zur Rechnung verwendeten ungünstigen Bindungsverhältnisse zurückzuführen, wie schon oben diskutiert. Aber auch wenn diese verbessert werden, bleibt das globale Minimum der unsymmetrischen Konformation deutlich bevorzugt. Diese Konformation unterscheidet sich nur geringfügig von der aus dem Kalottenmodell abgeleiteten.

Die gleiche Rechnung zeigte für das methylsubstituierte Dimere 3d eine erhebliche sterische Behinderung, aus der eine starke Einschränkung der möglichen Konformationen resultiert. Aber auch hierfür ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen der aus dem Kalottenmodell abgeleiteten sterisch günstigsten und der berechneten energetisch günstigsten Konformation. Für diese wurde bei Energie-minimalisierung der an der Methylenbrücke und der direkt dazu benachbarten meso-ständigen Methylgruppen $\tilde{\varphi}_1 = 99^\circ$ und $\tilde{\varphi}_2 = -23^\circ$ errechnet, wie sie etwa auch in Abb. 17a schematisiert dargestellt ist.

($\tilde{\varphi}_1$ ist definiert über die Positionen 2'-Methylenbrücke - 2 - 3 und $\tilde{\varphi}_2$ über 3' - 2'-Methylenbrücke - 2).

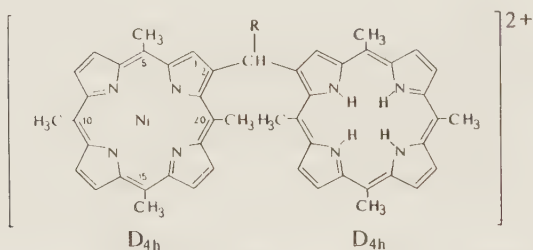
Dimere mono-Nickelkomplexe, 3c, 3f und 3i

Bei den dimeren mono-Nickelkomplexen 3c, 3f und 3i, sowie deren zweiwertigen Kationen beobachtet man, wie schon erwähnt, ebenfalls eine aufgespaltene Soretbande, die z. B. in CHCl_3 / 1% Trifluoressigsäure für 3c eine Teilbande bei 424 nm und eine geringfügig intensivere bei 433 nm aufweist. Da in diesem Dimeren 3c die individuelle Nickelkomplexkomponente eine Soretbande bei etwa 425 nm (vgl. Tab. 1, 1g) und die individuelle Dikation-Komponente eine etwa bei 431 nm (vgl. Tab. 1, 1f) aufweisen würden, ist nicht völlig auszuschließen, daß die beobachtete aufgespaltene Soretbande im Gegensatz zu den bisher besprochenen Dimeren mit gleichen Porphinkomponenten, nur das Resultat einer einfachen Überlagerung dieser individuellen Soretbanden darstellt und keine Kopplung zwischen diesen beiden Systemen vorliegt. Dagegen spricht aber die Beobachtung, daß bei Erhöhung der Trifluoressigsäure Konzentration die Nickelkomplex-Komponente mit dieser so reagiert, daß nur noch eine einzelne Bande bei 422 nm mit einer breiten hypsochromen Schulter resultiert. Das Spektrum entspricht dann im Bereich der Q-Banden dem eines monomeren Dikations; folglich ist die Bande bei 421.6 nm die dazugehörige Soretbande. Entspräche die bathochrome Teilbande des Dimeren 3c bei 433 nm einer ungekoppelten Dikationen-Komponente, so würde dies auf Grund der Erhöhung der Trifluoressigsäure-Konzentration eine hypsochrome Verschiebung von 11.4 nm entsprechen; für das monomere Dikation von 1a beobachtet man aber bei gleichen Bedingungen lediglich eine von nur 6 nm für diese Bande. Deshalb sollte auch für diese Aufspaltung der Soretbande eine Excitonen-Kopplung ursächlich sein. Am monomeren Nickelkomplex 1b konnte gezeigt werden, daß durch höhere Konzentration an Trifluoressigsäure (ab ~40%) die intensive Soretbande bei 418 nm in eine sehr breite schwache Bande bei 398 nm übergeht, die einer Oxidation zugeschrieben werden kann¹⁰²⁾.

Da die einzelnen Anregungsenergien der beiden Chromophorkomponenten fast gleich sind (ein entsprechender Nickelkomplex sollte die Soretbande bei etwa 425 nm und ein entsprechendes Dikation bei etwa 430.5 nm aufweisen), bzw. die Energiedifferenz beider nur etwa 300 cm^{-1} betragen würde, sollte die Annahme zulässig sein, daß in diesem gekoppelten System die individuellen Eigenschaften beider Komponenten somit verloren gegangen sind und als Näherung ein λ_{mono} des gemischten Systems angenommen werden kann.

Dies wird auch für ein Dimeren-Aggregat aus Anthracen (A) und Dichloranthracen ($\text{Cl}_2\text{-A}$) diskutiert, bei dem die Energiedifferenz der einzelnen monomeren Komponenten sogar 1000 cm^{-1} beträgt und ebenfalls im gemischten Dimeren ($\text{A} \cdots \text{Cl}_2\text{-A}$) nur eine Bande entsprechend einem einzigen λ beobachtet wird.⁹²⁾

Da beide individuellen Chromophore, die Nickel-Komplex-Komponente und die Dikationen-Komponente D_{4h} -Symmetrie aufweisen, sollten die Stellung und die Wechselwirkung der ausgedehnten Dipole denen der vierwertigen Kationen und der dimeren di-Nickelkomplexe gleichen, wie sie oben diskutiert wurden.



Da auf die Form der errechneten Soretbanden allerdings die Halbwertsbreite der einzelnen Teilbanden einen wesentlichen Einfluß ausübt und diese für diese Dimeren unbekannt ist (sie sollte aber zwischen der des Dikations und der des Nickelkomplexes liegen), können die Spektren nur qualitativ verglichen werden .

Danach sollte das an der Methylenbrücke unsubstituierte Dimere 3c in Chloroform/ 1 % Trifluoressigsäure eine Konformation mit den Torsionswinkeln $\tilde{\varphi}_1 = \tilde{\varphi}_2 \approx 20^\circ - 40^\circ$ einnehmen , ähnlich der bereits für den di-Nickelkomplex 3b diskutierten (vgl. Abb. 15a, 15b und Abb. 28b (a)). Gleiche Übereinstimmung ist für das Methylderivat 3f zu beobachten (vgl. Abb. 2 und Abb. 17).

In dem Lösungsmittelgemisch $\text{CHCl}_3/\text{Ethanol}$ (1:1), angesäuert mit konzentrierter Salzsäure, ändert sich die Form der Soretbande auffallend (vgl. Abb. 30), so daß nur noch eine breitere intensivere bathochrome Teilbande mit einer hypsochromen Schulter resultiert. Danach sollten die Dipole 1 und 3 (vgl. Abb. 15a) mehr oder weniger ungewinkelt hintereinander liegen , woraus eine bathochrome intensive

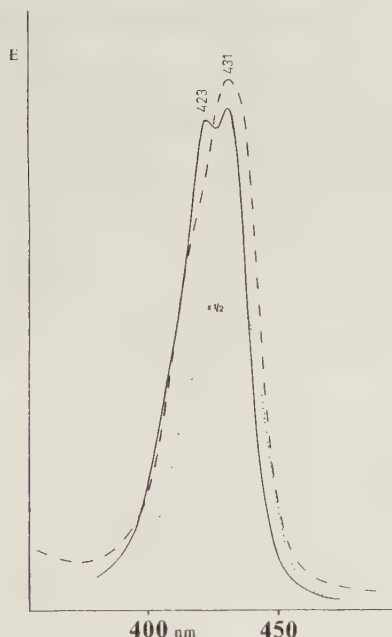


Abb. 30. Soretbanden der Dikationen der monometallierten Dimeren in verschiedenen Lösungsmitteln: — **3a** in CHCl_3 / 2% CF_3COOH ; --- **3a** CHCl_3 / $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (1:1) / 2% conc. HCl ; **3i** in CHCl_3 / $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ / 2% conc. HCl .

Teilbande hervorgeht, während die Dipole 2 und 4 einen Winkel einschließen. Nur dies ergäbe eine Bandenform mit einer intensiven bathochromen Teilbande und einer hypsochromen Schulter. Die Stellung der Ebenen wäre vergleichbar mit der in Abb. 15a und etwa so wie in Abb. 23 (A). Da die Stellung der Pyrroleinheiten, wie bereits diskutiert (vgl. Abb. 22), in der Dikationenkomponente unterschiedlich ist, besteht auch die Möglichkeit verschiedener Ausgleichsebenen durch die vier Stickstoffatome. Hinzukäme, daß bei einer nicht völlig symmetrischen Konformation, wie z.B. in Abb. 17a-e, die Möglichkeit besteht, daß die Nickel- bzw. die Dikationenkomponente die eine oder vice versa die andere Ringposition einnehmen kann. Die Nickelkomponente sollte dabei möglichst so gekrümmt sein, daß der β -ständige Substituent in eine pseudo-äquatoriale Lage kommt, ähnlich der Situation wie beim di-Nickelkomplex 2b (vgl. Abb. 25).

Die Form der Q-Banden bleibt in den verschiedenen Lösungsmitteln unverändert. Diese stellt eine einfache Überlagerung der Q-Banden der Nickelkomponente und der Dikationenkomponente dar (vgl. Abb.3). Folglich kann die Veränderung der Soretbande in den verwendeten Lösungsmitteln nur einer Veränderung der Konformationen zugeschrieben werden, die nur dann verständlich ist, wenn sich die Krümmung der Porphinebenen bzw. die Stellung der Pyrroleinheiten verändern kann und diese nicht als völlig planar und starr angenommen wird.

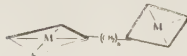
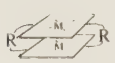
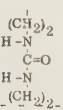
Anwendung des Modells der Wechselwirkung ausgedehnter Dipole auf in der Literatur beschriebene dimere Porphine

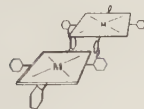
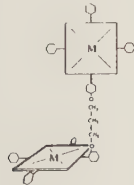
Um dieses einfache Modell der Wechselwirkung ausgedehnter Dipole für dimere Porphine weiter zu überprüfen, werden im Folgenden die in der Literatur bisher beschriebenen Beispiele untersucht. Es kann dabei aber nicht unkommentiert bleiben, daß die Daten der Elektronenspektren teilweise unvollständig waren und ein Teil dieser Verbindungen bisher nur in Kurzveröffentlichungen beschrieben wurde (Tab. 3, Beispiel a - k). Leider existieren von den Dimeren auch nur in einigen Fällen die Spektren der vierwertigen Kationen oder die der Metallkomplexe, da nur diese für die hier angewandte Methode zur Interpretation geeignet sind.

In einer Kurzmitteilung beschrieben J. B. Paine, D. Dolphin und M. Gouterman³⁰⁾ β, β' - verknüpfte Dimere des Etioporphyrin I (Tab. 3 Beispiel a und b). Die freien Basen, deren Interpretation nach diesem Modell wegen der oben erwähnten Schwierigkeiten der exakten Erklärung der Soretbande nicht erfolgen kann, zeigen im Gegensatz zu denen der Struktur 2 und 3 keine aufgelöste Aufspaltung der Soretbande, sondern lediglich eine enorme Verbreiterung. Diese ist besonders stark, wenn beide Porphinringe direkt oder durch eine Methylenbrücke in den β, β' -Positionen verbunden sind. Die wenig aufgelöste Struktur der Soretbanden deutet daraufhin, daß hier eine größere Anzahl verschiedener Konformationen in Lösung nebeneinander existiert. Dagegen zeigen die vierwertigen Kationen deutlich aufgespaltene Soretbanden. Da die Q-Banden dieser keine Abweichung gegenüber denen des monomeren Dikations der Ausgangsverbindung Etioporphyrin zeigten, folgt daraus, daß die Symmetrie des einzelnen Chromophors mit der des Monomer übereinstimmt. Nimmt man an, wie oben diskutiert, daß diese für OEP-, und andere nur β -alkylsubstituierte Porphin-Dikationen typische Q-Bandenform daher resultiert, daß diese Dikationen im Gegensatz zu denen der meso-substituierten Porphine planarer sind, kann dies auch für die hier diskutierten Dimere des Etioporphyrins als Grundlage für die Konformationsbetrachtungen dienen.

Für das vierwertige Kation des direkt zwischen den β -Positionen verbrückten Dimeren (Tab. 3 Beispiel a) wird eine aufgespaltene Soretbande beobachtet. Diese besteht aus einer im Verhältnis zum entsprechenden Monomeren

Tabelle 4. Vergleich der berechneten mit den experimentell bestimmten Soretbandenlagen
für in der Literatur beschriebene dimere Porphine (Erklärung siehe Text).

	M = 4H	exp. Soretb.	Überein- ^{a)} stimmung	Lit.)
a		Konformation s. Abb. 31	+	30)
b		Konformation s. Abb. 32	+	30)
c₁	 R (CH ₂) ₄ 	diente zur Bestimmung von $\frac{e^2}{D}$; Abstand 5,0 Å	412 nm	11)
c₂	 (CH ₂) ₆ 	planar 6,0 Å -6,6 gewellt 7,0 Å	417,6 nm 419,8 421,0 $\lambda_{\text{mono}} = 428 \text{ nm}$ 418	+ -10 nm 6,1 Å
c₃	 (CH ₂) ₂ C=O N-CH ₃ (CH ₂) ₃ 	max. 7,8 günstig 6,5	422,7 419,8	420 + -8 nm 6,8 Å
c₄	 (CH ₂) ₂ C=O N-CH ₃ (CH ₂) ₂ 	max. 7,0 günstig 5,6	421,0 415,7	416 + -12 nm 5,7 Å
c₅	 (CH ₂) ₂ C=O N-H (CH ₂) ₂ 	max. 8,0	423	425 + -3 nm 9,5 Å
c₆	 (CH ₂) ₂ C=O N-H CH ₂ 	günstig ~4,8	407,7	$\lambda_{\text{mono}} = 425 \text{ nm}$ 407 (breit) + -18 nm 4,7 Å
c₇	 CH ₂ C=O N-CH ₃ (CH ₂) ₂ 	günstig ~4,5	405	$\lambda_{\text{mono}} = 425 \text{ nm}$ 404 + -21 nm 4,4 Å
c₈	 CH ₂ C=O N-H CH ₂ 	günstig ~4,8	407,7	$\lambda_{\text{mono}} = 425 \text{ nm}$ 408 + -17 nm 4,8 Å
c₉	 (CH ₂) ₃ N-CH ₃ (CH ₂) ₂ 	günstig ~7,5	422,1	$\lambda_{\text{mono}} = 428 \text{ nm}$ 419 + -9 nm 6,4 Å
c₁₀	 (CH ₂) ₂ H-N C=O H-N (CH ₂) ₂ 	günstig ~7,2	421,5	$\lambda_{\text{mono}} = 428 \text{ nm}$ 420 + -8 nm 6,7 Å

Fortsetzung der Tabelle 4.		exp. b) M-M	exp. Soretb.	Übereinstimmung ber. M-M-Abst.		Lit.)
R		M	λ_{mono}			
d d_1 	d_1 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CON}(\text{n-Bu})(\text{CH}_2)_3^-$	Mg Cu 6.4 Å Zn	403 nm 386 388	(409 nm) (398) (403)	6.7-7.0 Å 5.0-5.3 Å 4.5-4.8 Å	12) 12) 14)
	d_2 $-\text{CH}_2\text{CON}(\text{n-Bu})(\text{CH}_2)_3^-$	Mg Cu 5.4 Å	402 ---	(409) ---	6.2-6.6 Å ---	12)
	d_3 $-\text{CH}_2\text{CON}(\text{n-Bu})(\text{CH}_2)_2^-$	Mg Cu 4.2 Å	391 ---	(409) ---	4.3-4.6 Å ---	12)
	d_4 $-\text{CH}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_2-$	Co 6.5 Å	---	---	---	10)
e 	$-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$	Cu 6.5 Å Co 6.3 Å Zn	412 408 422	(417) (412) (422)	7.3-7.5 Å ~8 Å s. Text	13) 13) 15)
	f 	$-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$	Cu 6.7 Å Co 6.5 Å	412 408	(417) (412)	7.3-7.5 Å ~8 Å
g 	$-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$	Cu --- Co ---	417 411	(417) (412)	+ +	13)
h 		Ni Cu		(412)	s. Text s. Abb. 37	20)
i 	$-(\text{CH}_2)_2\text{COO}(\text{CH}_2)_3^-$	Cu Zn	387.5 390	(398) (403)	5.2-5.6 Å 4.8-5.1 Å	26)
j 	$-(\text{CH}_2)_2\text{COO}(\text{CH}_2)_3^-$	Cu Zn	387.5 389.5	(398) (403)	5.3-5.6 Å 4.7-5.0 Å	26)
k 		Cu	keine Kopplung		11)	

a) aus der Differenz $\lambda_{\text{dimer}} - \lambda_{\text{mono}}$ nach Abb. 1 (Anhang) bestimmter Abstand,

b) aus ESR-Messungen

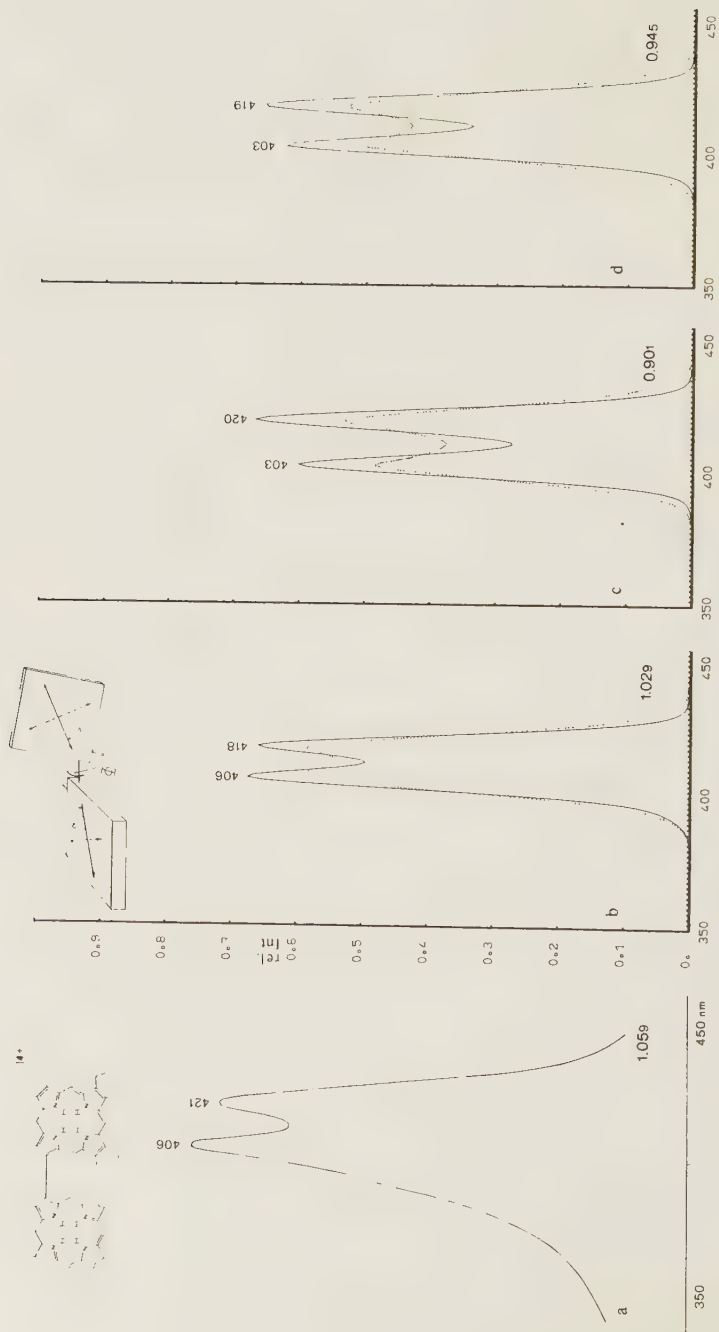


Abb. 31. Experimentelle (a) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CF}_3\text{COOH}$ und berechnete Sorebanden des vierwertigen Kations des direkt in den β, β' -Positionen verbundenen Etoporphyrin I - Dimeren $\vec{a}$; b: $\vec{\Phi} = 90^\circ$, $\alpha_I = \alpha_{II} = 15^\circ$; c: $\vec{\Phi} = 40^\circ$, $\alpha_I = \alpha_{II} = 27,5^\circ$; d: $\vec{\Phi} = 130^\circ$, $\alpha_I = \alpha_{II} = 12,5^\circ$ (die ausgezogenen Kurven wurden aus der Superposition von Teilbanden mit einer Halbwertsbreite von $\Delta\lambda_{1/2} \approx 11 \text{ nm}$ erhalten, die punktierten mit einer Halbwertsbreite von $\Delta\lambda_{1/2} \approx 14 \text{ nm}$).

unverschobenen (406 nm) und einer fast gleichstarken bathochromen Teilbande (421 nm ; Abb. 31) . Eine schwache hypsochrome Schulter ist an der unverschobenen Teilbande vorhanden.

Nach Kalottenmodellen ergibt sich für die sterisch günstigste Konformation die in Abb. 31b dargestellte senkrechte Anordnung der Porphyrinringe mit dem Torsionswinkel $\tilde{\varphi} = 90^\circ$. Die daraus folgende Stellung der Dipole ergibt die in Abb. 31b wiedergegebene Superposition der dazugehörigen Teilbanden. Zum Vergleich wurden auch die abgebildet, die aus dem Torsionswinkel $\tilde{\varphi} = 40^\circ$ bzw. $\tilde{\varphi} = 130^\circ$ resultieren. Die für $\tilde{\varphi} = 90^\circ$ berechnete Bandenform stimmt hervorragend mit der beobachteten überein und bestätigt die Anwendbarkeit dieses Modells.

Die Aufspaltung der Soretbande des methylenverbrückten Dimeren (Beispiel b) gleicht der von 3d und 3g (vgl. Abb. 32a); allerdings ist die Intensität der bathochromen Teilbande im Verhältnis zur hypsochromen deutlich geringer. Letztere weist auch eine intensive Schulter an der kurzwelligen Flanke auf. Die konformativen Möglichkeiten unterscheiden sich allerdings erheblich von denen der meso-methylsubstituierten Derivate 3 auf Grund der unsubstituierten meso-Position sowie der zur Methylenbrücke benachbarten Methylgruppen in β -Position. Nach Kalottenmodellen ergeben sich zwei sterisch günstige Konformationen , $\tilde{\varphi}_1 = \tilde{\varphi}_2 = \pm 130^\circ$ bzw. $\tilde{\varphi}_1 = 60^\circ, \tilde{\varphi}_2 = -125^\circ$. Aus ersterer resultiert ein Kurvenverlauf , der mit der beobachteten Soretbande besonders in Bezug auf die Intensitätsverhältnisse gut übereinstimmt (vgl. Abb. 32b). Eine besonders gute Übereinstimmung ergibt sich, wenn man die Kopplung mit $1,6 \frac{e^2}{D}$ und nicht wie sonst mit $1,75 \frac{e^2}{D}$ berechnet. Mit der Konformation $\tilde{\varphi}_1 = 50^\circ, \tilde{\varphi}_2 = -130^\circ$ und der sehr ähnlichen $\tilde{\varphi}_1 = 60^\circ, \tilde{\varphi}_2 = -125^\circ$ erhält man ebenfalls eine Bandenform , die der beobachteten nahe kommt (Abb. 32 c, d). Da in diesem Fall aus den sterisch günstigen Konformationen sehr ähnliche Spektren berechnet werden , ist eine Entscheidung zu Gunsten einer schwierig. Trotzdem läßt sich aber auch hierfür eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Modell feststellen.

An diesem Beispiel läßt sich auch der starke Einfluß der geringen Änderung der Halbwertsbreite der einzelnen Teilbanden auf die Form der durch die Superposition

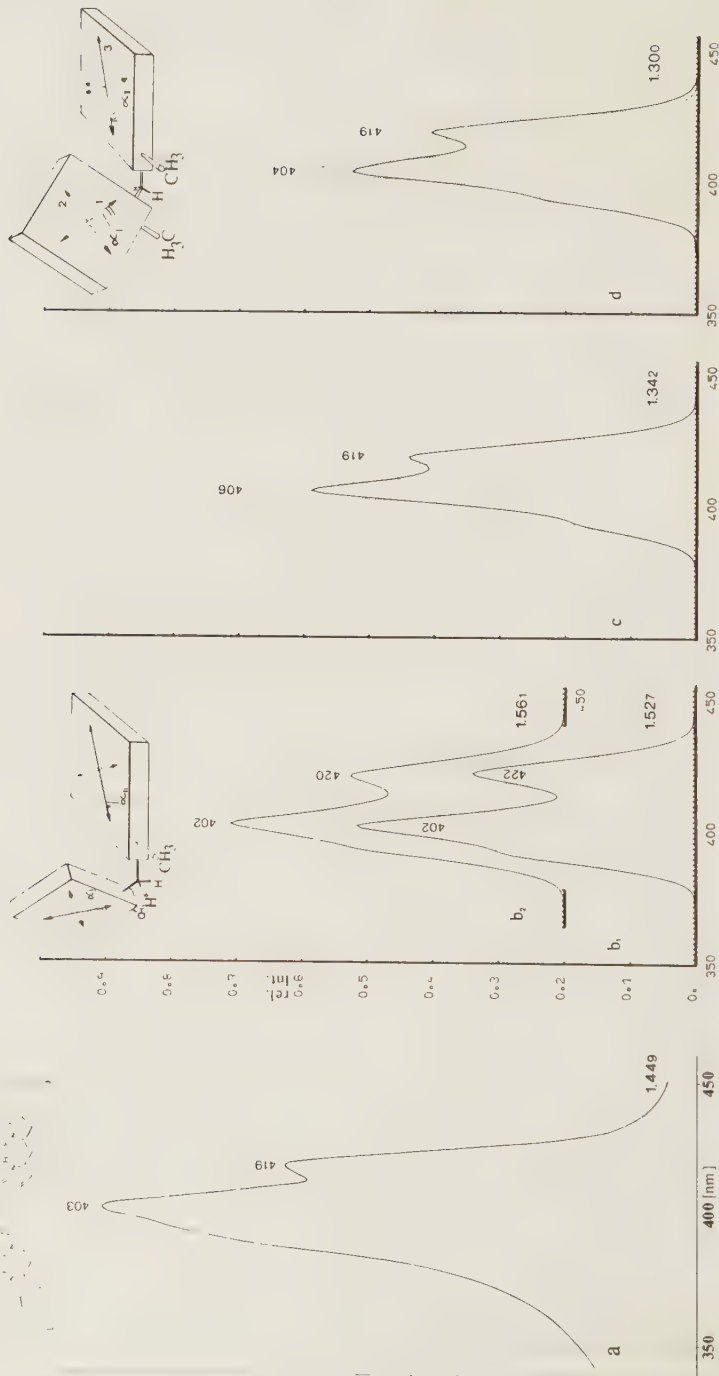


Abb. 32. Experimentelle (a, in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CF}_3\text{COOH}$) und berechnete Soretbanden des vierwertigen Kations des 8,8'-methylenverbundenen Etoporphyrinl-Dimeren b (Tab. 4); b: $\hat{\varphi}_1 = \hat{\varphi}_2 = 130^\circ$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 20^\circ$; c: $\hat{\varphi}_1 = \hat{\varphi}_2 = 50^\circ$, $\alpha_1 = 10^\circ$; d: $\hat{\varphi}_1 = 60^\circ$, $\hat{\varphi}_2 = -125^\circ$, $\alpha_1 = 25^\circ$, $\alpha_2 = 15^\circ$. Während in b_1 die Kopplung mit $1.75 \frac{f^2}{D}$ berechnet wurde, wurde in b_2 der Wert mit $1.6 \frac{f^2}{D}$ angenommen. Der punktierte Kurvenverlauf ist die Superposition von Teilbanden mit einer Halbwertsbreite von $\Delta\lambda_{1/2} \approx 11 \text{ nm}$, die durchgezogene mit $\Delta\lambda_{1/2} \approx 4 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{max}} = 406 \text{ nm}$. (Der Torsionswinkel $\hat{\varphi}_1$ ist definiert über die Positionen 2-3-4-5 und $\hat{\varphi}_2$ über 1-2-3-4).

erzeugten Gesamtkurve zeigen: Abb. 32 b - d zeigen die errechneten Bandenlagen und Intensitäten einmal mit der Grundkurve, die eine Halbwertsbreite von $\Delta\lambda_{H_1} = 11 \text{ nm}$ aufweist (wie beim Dikation des TMP 1a) und dann mit $\Delta\lambda_{H_2} = 16 \text{ nm}$, wie sie beim Etioporphyrindikation beobachtet wird³⁰⁾.

Sind die Etioporphyrineinheiten durch längere Ketten (z.B. $-(\text{CH}_2)_8-$) verbunden, so beobachtet man eine Soretbande, wie sie auch für das Monomere erhalten wird, da keine Kopplung eintritt.

In letzter Zeit wurden von Collman, Schmittou et al.¹¹⁾ eine Reihe homologer cyclophanartiger Porphindimerer synthetisiert, von denen auch die Spektren ihrer vierwertigen Kationen angegeben wurden. Somit ist es möglich, an diesen die hier angewandte Methode weiter nachzuprüfen und für die vierwertigen Kationen den durchschnittlichen Ebenenabstand der beiden Porphinringe abzuschätzen. Dies ist auch deshalb von Interesse, da nach ESR-Messungen teilweise für die di-Cobalt-Komplexe ein erheblich größerer Abstand ($6.5 \text{ \AA}$) als für die gleichen di-Kupferkomplexe ($4.2 \text{ \AA}$) bestimmt wurde, wofür keine Erklärung gegeben werden konnte¹⁰⁾.

Wie bereits früher erläutert, dient das Cyclophan mit den kürzesten Brückengliedern (4-C Atome) zur Bestimmung von $\frac{e^2}{D}$, da die beiden Porphinringe zueinander am geringsten gegenseitig verschoben sind und deshalb ihre Position aus Kalottenmodellen verhältnismäßig exakt bestimmt werden kann. Weiterhin ist gerechtfertigterweise anzunehmen, daß die Nähe der vier positiven Ladungen keine Aggregation ermöglicht, sondern die verbrückten Porphinkomponenten den größtmöglichen Abstand zueinander einnehmen sollten. Nach Kalottenmodellen beträgt dieser $4.4 \text{ \AA}$, wenn beide Porphinebenen als vollständig planar angenommen werden. Daraus folgt, daß der Zwischenraum auf Grund der van-der-Waals-Dicke von Aromaten ($\sim 3.2 \text{ \AA}$) nur $1.2 \text{ \AA}$ beträgt. Dies wirft die Frage auf, ob sich zwischen den Porphinebenen noch die Anionen (CF_3COO^-) oder Lösungsmittelmoleküle einlagern können. Ist dies nicht möglich, würden die großen Porphinringe durch den Lösungsmitteldruck von außen zusammengedrückt werden, da diese mit Substituenten immerhin eine Fläche von ca. $110 \text{ \AA}^2$ aufweisen. Dem würde allerdings die elektrostatische Abstoßung der vier positiven Ladungen entgegenwirken (werden diese durch Anionen nicht kompensiert, so beträgt bei einem Abstand von $5 \text{ \AA}$ deren potentielle Energie 1111 kJ/mol).

Sind die Porphyrinringe allerdings nicht planar, sondern „ verdreht „, wie oben bereits gezeigt, so wird der durchschnittliche Mittelpunktsabstand auf mindestens $5.0 \text{ \AA}$ vergrößert. Auf Grund der nun abgewinkelten Stellungen der Pyrroleinheiten, können Lösungsmittelmoleküle bzw. Anionen (z.B. CF_3COO^-) seitlich in den Zwischenraum eindringen . Daß die Pyrroleinheiten dieses 5.15-substituierten „ face-to-face “ Porphyrin-Dimeren in dieser „ verdrehten “ Konformation vorliegen sollten, läßt sich aus der Form der Q-Banden der vierwertigen Kationen ableiten:

Die Q-Banden der dimeren freien Base zeigen bis auf eine allgemein beobachtete bathochrome Verschiebung von ca. 8 nm keine qualitative Veränderung gegenüber denen des entsprechenden Monomeren. Wohingegen die Q-Banden des dimeren vierwertigen Kations eine völlig andere Form als die des entsprechenden monomeren Dikations aufweisen und auch die bathochrome Verschiebung erhebliche Unterschiede aufweist: die hypsochrome Bande wird nur um etwa 5 nm , die bathochrome um 18 nm verschoben; die Form dieser Banden des vierwertigen Kations gleichen denen, wie sie für meso-tetrasubstituierte Porphine typisch sind: die bathochrome Q (0,0) Bande ist erheblich intensiver als die hypsochrome Q (0,1) Bande. Dies wurde weiter oben der „ verdrehten “ Konformation des protonierten Porphyrinringes zugeschrieben, in der die Pyrroleinheiten gewinkelt zur Ausgleichsebene des Porphyrinringes stehen. Das entsprechende monomere Dikation zeigt zwei Q-Banden, wie sie typisch für nur β -substituierte Porphine wie z.B. $(\text{OEP})\text{H}_4^{2+}$ oder EtioH_4^{2+} sind: die hypsochrome Bande ist erheblich intensiver als die bathochrome. Auch wurde schon am 5.15- Diphenylporphyrin gezeigt, daß zwei meso-Substituenten nicht unbedingt genügen, um die Veränderung zum ms-Spektraltyp zu bewirken.⁶⁹⁾ Dies wird offensichtlich auch erst durch den größeren Zug an den meso-Substituenten im Dimeren hervorgerufen.

Dies hat allerdings auch zur Folge, daß das Spektrum des dem Dimeren entsprechenden Monomeren nicht einfach als Grundlage für die Bestimmung von λ_{mono} herangezogen werden dürfte, da sämtliche Banden eines Dikations mit verdrehter Konformation bathochromer verschoben sind, als bei planarer Anordnung. Somit wäre eine wesentliche Voraussetzung nicht eindeutig erfüllt, da λ_{mono} in diesem Fall einer anderen Konformation des monomeren zweiwertigen Porphyrin-Kations entspricht als sie im individuellen Porphyrin-Ring des dimeren vierwertigen Kations vorliegt. Aus diesem Grund wurden nicht nur der experimentell bestimmte λ_{mono} -Wert (428 nm) sondern auch ein abgeschätzter Wert von $\lambda_{\text{mono}} = 433\text{nm}$

als Grundlage für die Berechnung genommen, um einen Eindruck über die Fehlerbreite zu bekommen. Während für die Differenz aus $\lambda = 428 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{dimer}} = 412 \text{ nm}$ eine Aufspaltungsenergie von $J_{1/2} = 0.09011 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$ und daraus ein ausgedehnter Dipol von $4.05 \text{ \AA}$ errechnet, beträgt für $\lambda_{\text{mono}} = 433$, $\lambda_{\text{dimer}} = 412 \text{ nm}$ die errechnete Dipollänge zwar nur noch $2.13 \text{ \AA}$, die Übereinstimmung der aus diesen beiden verschiedenen Dipollängen berechneten Lagen der Soretbanden ist aber für parallel übereinander liegende Porphinringe im Bereich von $4 - 8 \text{ \AA}$ immer noch befriedigend.

Wie man aus der Abb. I (Anhang) ersehen kann, ist eine verhältnismäßig exakte Abstandsbestimmung besonders zwischen $3.5 - 6.5 \text{ \AA}$ möglich, da geringe Abstandsveränderungen große Bandenverschiebungen in diesem Bereich ergeben. Außerdem macht sich in diesem Bereich die Ungenauigkeit von λ_{mono} und $\frac{c^2}{D}$ nicht so empfindlich bemerkbar.

Nachfolgend seien die Spektren der ebenfalls in 5,15-Position verbrückten vierwertigen Kationen der Porphin-Cyclophane (Tab. 4 Beispiel $C_2 - C_{10}$) kurz kommentiert. An Hand von Kalottenmodellen wurden deren Porphin-Ebenen-Abstand abgeschätzt, wobei darauf geachtet wurde, daß die Konformation der Brückenglieder so ausgerichtet wurde, daß die Ebenen den möglichst maximalen Abstand einnehmen können. Beim $(CH_2)_6$ -überbrückten Cyclophan (C_2 , Tab. 4) nehmen bei planarer Anordnung der einzelnen Porphinringe diese einen Abstand von $\sim 6.0 - 6.6 \text{ \AA}$ und für die „verdrillte“ Konformation der Porphinringe von $\sim 6.7 \text{ \AA}$ ein, wenn die Alkylkette keine Kinken bildet, (eine Kinke würde den Abstand um etwa $1.3 \text{ \AA}$ verringern⁹³⁾). Nehmen die Porphinringe durch Komplexierung mit Metallionen wie z.B. Ni^{2+} oder Cu^{2+} die gewellte in Kristallstrukturanalysen gefundene Form ein, wie oben schon diskutiert, so wird dieser Abstand auf etwa $8.0 \text{ \AA}$ vergrößert:

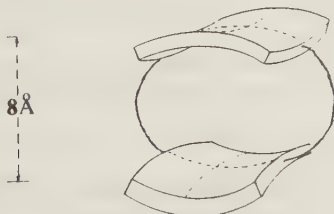


Abb. 33. Mögliche Anordnung der Ebenen im 5,15-verbrückten Porphin-Cyclophan bei Komplexierung mit Ni^{2+} oder Cu^{2+} , die zu einer gewellten Form der Porphinebene führt.

Für die nachfolgenden Beispiele ($C_3 - C_{10}$), die durch Säureamidgruppen überbrückt sind, ergeben sich signifikante Unterschiede, die auf den sterischen Einfluß dieser Gruppen zurückzuführen sind:

Für C_3 ($-(CH_2)_2-CO-NCH_3-(CH_2)_3-$) bestimmt man einen maximalen Ebenenabstand von etwa $7.8 \text{ \AA}$, dies entspräche einer Soretbandenlage von 422.7 nm ; beobachtet wird diese aber bei 420 nm . Die Säureamidgruppen, die in der für Peptidbindungen typischen, energetisch günstigen anti-planaren Anordnung vorliegen, sind dabei parallel zur Längsachse der Porphyrinringe ausgerichtet, wie es analog für das nächste Beispiel in Abb. 34 a dargestellt ist. Für das Beispiel C_4 (Tab. 4) folgt daraus ein Abstand von $6.8 \text{ \AA}$, entsprechend 420.4 nm ; beobachtet wird aber die Soretbande bei 416 nm . Sind an den Säureamidgruppen keine Methylreste, dann beobachtet man für dieses ansonsten strukturgleiche Dimere C_5 (Tab. 4) eine um 9 nm bathochromere Bande bei 425 nm . Dies sollte in erster Linie einer Vergrößerung des Abstandes zugeschrieben werden, auch wenn eine unterschiedliche Elektronenwechselwirkung einer $CO-NCH_3$ bzw. einer $CO-NH$ -Gruppe mit dem Porphinchromophor nicht auszuschließen ist.

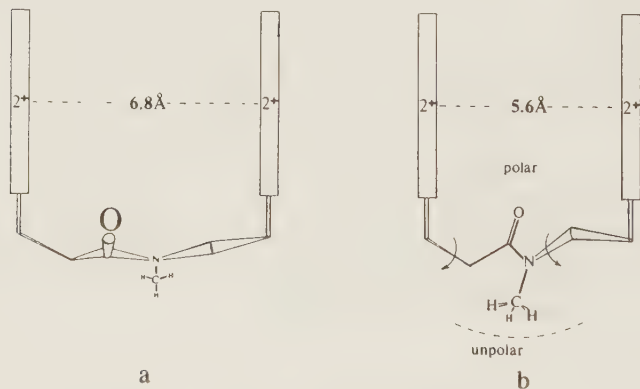


Abb. 34. Spezieller Einfluß der Stellung der Säureamidgruppen beim 5,15-verbrückten Porphycyclophan C 4 (Tab. 4) auf den Abstand der Ebenen (Erklärung s. Text).

Für die verkürzten Abstände spricht folgendes: der Raum zwischen den Porphyrinringen ist auf Grund der positiven Ladungen stark polar, der Außenraum dagegen unpolar (Abb. 34 b). Dies hat zur Folge, daß das Sauerstoffatom der $CO-NCH_3$ -Gruppe mehr in den Zwischenraum hineingedreht ist als bei der $CO-NH$ -Gruppe,

da die Methylgruppen der Säureamidbrücken in den hydrophoben Außenraum tendieren. Hinzukommt, daß durch die elektronenschiebende Wirkung der Methylgruppe die Elektronendichte am Sauerstoffatom und damit die Polarität erhöht wird. Wesentlicher dürfte aber der sterische Einfluß der Methylgruppe sein, die stark behindert wird, wenn sie sich zwischen den Porphinebenen befindet. Erst wenn die Säureamidgruppe so gedreht wird, daß das Sauerstoffatom nach innen steht, zeigt die Methylgruppe nach außen und ist dann ungehindert frei drehbar. Allerdings ist dies nur möglich, wenn gleichzeitig der Abstand zwischen den Ebenen geringer wird. Die aus den so erhaltenen Ebenenabständen der sterisch günstigen Konformationen berechneten Bandenlagen stimmen gut mit den experimentellen überein. (Tab. 4).

Würde man in Lösung eine Anordnung der Porphinringe annehmen, wie sie im Kristall des entsprechenden di-Kupfer-Komplexes gefunden wurde,¹¹⁾ so ergäbe sich die vereinfachte dargestellte Anordnung. Aus der 1-3-Kopplung der parallelen Dipole mit dem Abstand von $6.28 \text{ \AA}$ ergibt sich eine Bande bei 418.7 nm , aus der 2-4-Kopplung eine bei 434.7 nm , mit gleicher Intensität. Eine derartige Konformation ist demnach für das vierwertige Kation auszuschließen, da hierfür eine deutlich aufgespaltene Soretbande resultieren sollte. Leider ist das Spektrum des di-Kupfer-Komplexes nicht angegeben worden.

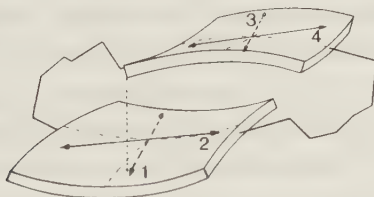


Abb. 35. Stellung der Dipole im di-Kupferkomplex von C_4 bei einer Anordnung der Porphinebenen, wie sie in der Kristallstrukturanalyse¹¹⁾ gefunden wird.

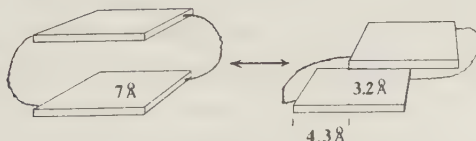
In dem Beispiel C_6 Tab. 3 ist die Amidgruppe nur noch über eine CH_2 -Gruppe mit der meso-Position verbunden. Das entsprechende Dikation des monomeren 5,15-Bis (aminomethyl)-porphyrin weist die Soretbande bei 425 nm und nicht mehr bei 428 nm auf. Für einen günstigen Abstand von etwa $4.8 \text{ \AA}$ errechnet sich die Lage der Soretbande mit 407.7 nm , was mit dem experimentellen Wert von 407 nm gut übereinstimmt.

In dem Beispiel C_7 sind die beiden Porphyrinringe ebenfalls mit einer 5-gliedrigen Säureamidkette überbrückt, nur daß jetzt die Carboxyl-Gruppe über ein CH_2^- und die Aminogruppe über ein $(CH_2)_2$ -Glied mit der meso-Position verbunden sind. Auch hier sollte wieder ein ähnlicher sterischer Einfluß durch die Methylgruppe erfolgen, wie schon bei dem Beispiel C_4 diskutiert wurde. Danach würde auch hier die Methylgruppe mehr nach außen stehen, und die CO-Gruppe mehr nach innen, obwohl auf Grund der kurzen Brücken deren konformative Bewegungsmöglichkeiten komplizierter sind. Wenn an der einen Brücke die Methylgruppe nach außen zeigt und die C=O Gruppe mehr zwischen die Ringe, ist an der anderen Brücke eher das Gegenteil zu erwarten; die C=O zeigt mehr nach außen und die Methylgruppe mehr nach innen. Auch sollte die Säureamidgruppe nicht mehr in der vollständig planaren anti-Anordnung vorliegen. Bedenkt man, daß auch in diesem Fall λ_{mono} mit 425 nm angenommen werden muß, entsprechend der Lage der Soretbande für das Dikation des 5,15 - Bis - ((ethoxycarbonyl) methyl)-porphyrin (425 nm), so errechnet sich für einen aus dem Kalottenmodell bestimmten günstigen Abstand von $\sim 4,5 \text{ \AA}$ $\lambda_{dimer} = 405 \text{ nm}$, in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert $\lambda_{dimer} = 404 \text{ nm}$.

Das Cyclophan (Tab. 4, Beispiel c_8) zeigt eine verhältnismäßig eindeutige sterisch günstige Position der Brückenglieder mit der planaren anti-Anordnung der CONH-Gruppe, da hierbei auch die kurze Brücke weniger als bei den längeren zur Rotation neigen sollte. Es ergibt sich danach ein Abstand von etwa $4,8 \text{ \AA}$ und mit $\lambda_{mono} = 425 \text{ nm}$ errechnete sich hierfür $\lambda_{dimer} = 407,7 \text{ nm}$, ebenfalls in sehr guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert. Wie auch aus der guten Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Bandenlagen der Beispiele C_9 und C_{10} ersichtlich, nimmt die Brücke die energetisch günstigste Zick-Zack-Konformation ein, was mit der anfänglich gemachten Voraussetzung im Einklang ist, daß das beobachtete Spektrum durch die energieärmste Konformation bestimmt wird.

C.K. Chang und Mitarbeiter^{12,14)} synthetisierten ebenfalls homologe Porphyrin-cyclophane, die aber über die β -Positionen miteinander verbunden sind. (Tab. 3, Beispiele $d_1 - d_3$). Von diesen waren zwar nicht die Spektren der vierwertigen Kationen wohl aber die der di-Magnesium-Komplexe und eines di-Zink- und di-Kupfer-Komplexes angegeben. Leider waren die Bandenlagen der anderen

di-Kupferkomplexe d_2 und d_3 nicht angegeben, die für die ESR-spektroskopische Bestimmung des Metall-Metall-Abstandes verwendet wurden. Nimmt man den di-Magnesium-Komplex des Dimeren d_3 , dessen Soretbande (391 nm) eine hypsochrome Verschiebung von 17 nm gegenüber dem vergleichbaren Monomeren Mg-OEP aufweist, aus den oben genannten Gründen zur Berechnung von $\frac{e^2}{D}$ (Dipollänge $4.05 \text{ \AA}$, Abstand der planparallele angeordneten Porphinebenen $4.2 \text{ \AA}$), so stimmen die berechneten mit den experimentellen Werten für die Homologen d_1 und d_2 zwar gut überein, trotzdem ist ein deutlich größerer Abstand von $\sim 7.0 \text{ \AA}$ aus der beobachteten Lage der Soretbande für d_2 abzuleiten, die nur um 6 nm hypsochrom verschoben ist, ähnlich wie beim Homologen d_1 , das ein Brückenglied mehr enthält. Übernimmt man den aus ESR Messungen bestimmten Cu-Cu-Abstand von $5.4 \text{ \AA}$ für planparallel exakt übereinander liegende Porphinebenen, so müßte die Bande hypsochromer verschoben sein. Außerdem würde hierbei das Problem auftauchen, ob sich Lösungsmittelmoleküle zwischen den beiden Porphinringen befinden. Dies ist für den dann verbleibenden Zwischenraum von $5.4 - 3.2 \text{ \AA} = 2.2 \text{ \AA}$ für die verwendeten Lösungsmittelmoleküle wie CH_2Cl_2 bzw. Toluol auszuschließen. Andererseits lassen sich die beiden planaren Ebenen auch nicht weiter als ca. $5.0 \text{ \AA}$ zusammendrücken, solange diese exakt übereinander liegen und nicht seitlich verschoben werden, da die Länge der Brückenglieder dann ihren kürzesten Wert hat. Werden beide Ringe aber seitlich ca. $4.3 \text{ \AA}$ verschoben, so liegen beide Porphinebenen mit dem van-der-Waals-Abstand von $\sim 3.2 \text{ \AA}$ aufeinander und dies ergibt den ESR-spektroskopisch bestimmten Cu-Cu-Abstand von $5.4 \text{ \AA}$. Gleiches ergibt sich für d_3 , wenn die beiden Porphinringe aufeinander liegen und um $\sim 2.7 \text{ \AA}$ seitlich verschoben sind. Dann stimmt der so berechnete Cu-Cu-Abstand mit dem Experimentell bestimmten von $4.2 \text{ \AA}$ überein. Auf diese Weise wäre in beiden Fällen der Lösungsmitteldruck auf die Porphinringflächen ausgeglichen. Diese Anordnung entspricht auch der, die in Kristallstrukturuntersuchungen des Homologen d_1 ⁸⁸⁾ und anderer Metallporphyrine gefunden wird, und sie sollte bei den Aufnahmebedingungen (-77°K) in eingefrorenen Gläsern ebenfalls vorliegen:



So ermöglicht die Konformation A bei einer abstoßenden Wirkung der Metall-
ionen oder aber auch bei stärkerer Komplexierung mit einem Liganden L aus dem
dem Lösungsmittel den hierfür nötigen Raum zwischen den Porphinringen.
Während bei sonst gleicher Verknüpfung die Konformation B und C für Porphin-
cyclophane begünstigt ist, die weniger zur Komplexierung mit einem Liganden und
mehr zur Aggregation neigen. Für Kupfer-Porphinkomplexe ist bekannt, daß diese
aggregieren können^{94,95)} und weniger stark zusätzliche Liganden anlagern. Auch
sind quadratisch-planare Komplexe beobachtet worden, in denen der Cu-Cu-
Abstand nur 2.64 Å beträgt⁹⁶⁾, während Co-II-Komplexe besonders mit
Imidazol zur Ligandenbildung im Verhältnis 1:2 neigen, aber bisher über Aggregat-
bildung nicht berichtet wurde.

Aus diesem Grund scheint es nicht gerechtfertigt, den aus ESR-Messungen
bestimmten Cu-Cu-Abstand auch direkt auf di-Kobaltkomplexe zu übertragen¹⁷⁾.
Hierfür spricht auch die Schwierigkeit beim Vergleich der Ergebnisse der ESR-
spektroskopischen Untersuchungen zur Bestimmung des Co-Co-Abstandes in
Gläsern aus Toluol/2-Methyltetrahydrofuran mit 30-fachem Überschuß an
1-Methylimidazol (bei ~100K)¹⁰⁾ mit denen der di-Kupferkomplexe in CH₂Cl₂
Gläsern bei ~110K¹⁰⁾. So wurde für den di-Kobaltkomplex $\underline{d}_4$ ein Abstand von
ca. 6.5 Å bestimmt, während für den di-Kupferkomplex $\underline{d}_3$ ein Abstand von
4.2 Å ESR-spektroskopisch gemessen wurde, obwohl sich die Brückenglieder
im wesentlichen gleichen. Wie der Abb. 36 zu entnehmen ist, wäre im Fall des
di-Kobaltkomplexes der Zwischenraum groß genug um sogar Imidazol als Liganden
zwischen die beiden Porphinebenen einzulagern. Aufgrund der beobachteten
geringen hypsochromen Lage der Soretbande für $\underline{d}_1$ und $\underline{d}_2$ scheint es gerech-
tfertigt zu sein, daß sich zwischen den Ebenen Lösungsmittelmoleküle einlagern
und so der Abstand auf ca. 7 Å erweitert wird, während dies für $\underline{d}_3$ nicht erfolgt.
Dies wäre eine Erklärung für die Diskrepanz zu den aus ESR-Messungen bestimmten
Abständen.

Gleiches dürfte auch für die von J. Collman und Mitarbeitern¹³⁾ synthetisierten
cyclophanartigen ms-Tetraphenylporphindimere (e, f und g) gelten, die eben-
falls die erwartete hypsochrome Verschiebung der Soretbande ohne Aufspaltung
zeigten. Allerdings würde man bei einem Abstand von 6.4 Å, wie er ESR-
spektroskopisch bestimmt wurde, eine hypsochrome Verschiebung von ca. 9 nm
und nicht von 5 nm erwarten. Nimmt man keine vollständig „planare“,
sondern die oben erwähnte „gewellte“ Anordnung der Porphinebenen an, wie

Während bei den vierwertigen Kationen der Porphin-Cyclophane $C_1 - C_{10}$ durch die vier zusätzlichen Protonen und die abstoßende elektrostatische Wirkung gleiche Wechselwirkungen zwischen den Porphinebenen und auch gleiche Konformationen der einzelnen Ringe vorlagen, ist dies bei den Metallkomplexen nicht mehr gegeben. Hierfür sind zwei zusätzliche Einflüsse besonders bei der Betrachtung über den Abstand der Porphinringe zu berücksichtigen. Der erste ergibt sich aus der Größe der Metallionen ($Ni-II = 0.69 \text{ \AA}$, $Cu-II = 0.72 \text{ \AA}$ und $Co-II = 0.72 \text{ \AA}$) die, wie kristallstrukturanalytisch besonders für Ni-II- und Cu-II-Komplexe nachgewiesen, zu einer mehr oder weniger gewellten Form der Porphinebenen wie dargestellt führt. Der zweite ergibt sich daraus, inwieweit diese Metall-porphyrinkomplexe zur Aggregation neigen, d.h. sich gegenseitig mehr abstoßen oder aber mehr anziehen. Daraus resultieren, wie sich leicht an Kalottenmodellen zeigen läßt, folgende unterschiedliche Konformationen, die auch bei ein und derselben Verbrückung zu auffallenden Abstandsänderungen führt (Abb.36).

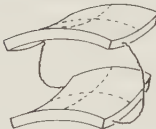
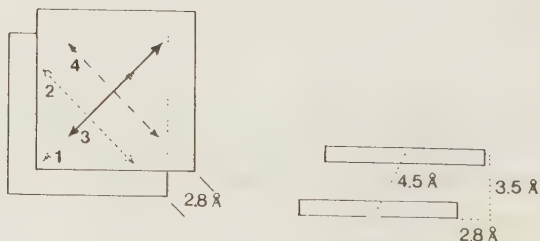
				
	max. Abstand bei planarer Ebene	A	B	C
d_1 :	$\text{\AA}$ nm 6.8 (401.9) - 7.2 (402.9)	9.6 (406.2)	8.4 (404.9)	6.0 (399.3)
d_2 :	5.6 (397.6)	8.0 (404.4)	6.0 (399.3)	5.2 (395.4)
$d_{3,4}$:	4.6 (391)	6.2 (400.1) - 6.5 (401.1)	4.6 (391) - 4.8 (392.6)	4.3 (388.1) - 4.5 (390.1)

Abb. 36. Unterschiedliche Mittelpunktsabstände in Folge verschiedener Kombinationen zweier cyclophanartig verknüpfter gekrümmter Porphinebenen bei ein und derselben Verbrückung am Beispiel von $d_1 - d_4$ (Tab. 4) und den dazugehörigen berechneten Bandenlagen (vgl. Abb. I, Anhang; $\lambda_{\text{mono}} = 409 \text{ nm}$).

sie ebenfalls in der Kristallstruktur des Cu-TPP gefunden wird (wobei die Kristallstruktur noch eher einen „ planierenden ” als „ krümmenden ” Effekt haben sollte), so vergrößert sich der Abstand auf $7.9 - 8.5 \text{ \AA}$. Hierbei sind die Brücken ohne sterische Behinderung spannungsfrei. Vergleicht man die geringe hypsochrome Verschiebung von 5 nm mit der diskutierten Bandenlage der di-Magnesium-Komplexe d_1 und d_2 und nimmt in erster Näherung eine gleiche Kopplung an, so stimmt diese Verschiebung mit dem aus den Kalottenmodellen bestimmten Abstand von ca. $8 \text{ \AA}$ gut überein. Außerdem ist dann auch der notwendige Zwischenraum für Lösungsmittelmoleküle geschaffen und es existiert kein „ Vakuum ” zwischen den Porphinringen.

Ein von N. Kagan beschriebener vierfach überbrückter di-Zink-Tetraphenylporphin-Komplex (e_2) zeigt eine gegenüber dem Monomer unverschobene Soretbande (422 nm) mit einer deutlichen hypsochromen und einer weniger ausgeprägten bathochromen Schulter, während die Q-Banden deutlich bathochrom verschoben sind.¹⁵⁾ Da bei den in Tab.4 aufgeführten anderen di-Zinkkomplexen $\underline{i}$ und $\underline{j}$ stets deutlich hypsochrom verschobene Soretbanden zu beobachten sind, erwartet man dies auch für e_2 . Geht man davon aus, daß diese beobachtete Soretbande (422 nm) nicht das Resultat von monomeren Nebenprodukten ist ⁹⁷⁾, die schon bei geringer Konzentration eine empfindliche Verfälschung der Soretbande hervorrufen können, so ist diese bedingt erklärlich, wenn man zwei nebeneinander vorliegende Konformationen annimmt: Eine, bei der die beiden Porphinringe versetzt mehr oder weniger direkt aufeinanderliegen, als mögliche Folge einer intramolekularen Aggregation. Derartige Aggregate sind für eine Reihe von Zink-II-Komplexe und andere Metallporphine mit unsymmetrisch angeordneten oder stark elektronenziehenden Substituenten beobachtet worden, und werden als Resultat der intramolekularen Polarisation zwischen positiven Metallion und negativen Porphinliganden diskutiert ^{98,99)}.

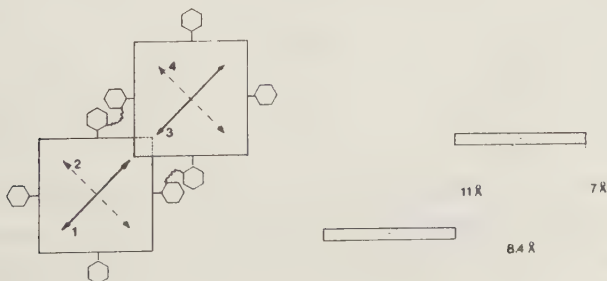


Dies ergäbe für die Wechselwirkung der parallelen Dipole 2 und 4 (Abstand etwa $4,5 \text{ \AA}$) eine um etwa 20 nm hypsochrom verschobene Teilbande bei 402 nm und für die versetzten Dipole 1 und 3 eine um etwa 8 nm hypsochrom verschobene Teilbande bei etwa 414 nm, beide mit gleicher Intensität. Berücksichtigt man, daß auch die Zinkkomplexe eine größere Halbwertsbreite aufweisen, so daß trotz der Differenz beider Teilbanden von etwa 12 nm keine deutliche Trennung mehr zu beobachten ist, so sollte aus der Superposition beider ein Maximum bei 408 nm resultieren.

Liegen die beiden Porphinebenen allerdings nicht aufeinander, sondern werden sie auf einen Abstand von etwa $7,8 \text{ \AA}$ getrennt, wodurch eine seitliche Verschiebung erheblich verkleinert wird, so resultiert aus der gleichen parallelen Anordnung beider wechselwirkender Dipolpaare nur eine einzelne um etwa 4-5 nm hypsochrom verschobene Soretbande. Selbst bei einem maximalen Abstand von etwa $10 \text{ \AA}$, bei dem eine deutliche Verzerrung der Porphinringe eintritt, sollte die Soretbande noch immer um 3 nm hypsochrom verschoben sein. Weiterhin ist unverständlich, warum für die freie Base dieses Porphincyclophans keine hypsochrome Verschiebung der Soretbande beobachtet wird, während für das sehr ähnliche nur 2-fach transständig verknüpfte e₁ diese 15 nm beträgt.

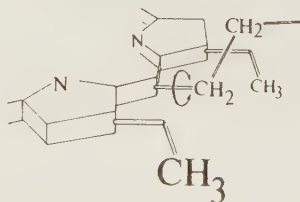
Für das treppenförmige Isomere g wird keine Verschiebung beobachtet.

Für die Wechselwirkung der Dipole 2 und 4 (Abstand ca. $11 \text{ \AA}$, Abb. I) errechnet sich eine geringe hypsochrome Verschiebung von maximal 2 nm, während die Dipole 1 und 3 eine Bande gleicher Intensität ergäben, die maximal 2 nm bathochrom verschoben wäre. D. h. die Superposition ergäbe eine, wie beobachtet, unverschobene Bande, die aber eine deutlich größere Halbwertsbreite aufweisen sollte.



Für nebeneinander liegende Porphindimere wird von Arnold, Johnson und Winter ²⁰⁾ das über eine $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Brücke meso- meso'- verknüpfte Octaethylporphinderivat (Beispiel h) beschrieben. Leider wird nur das Spektrum der freien Base, des di-Nickel- und des di-Kupferkomplex, aber nicht das des vierwertigen Kations erwähnt. Für den di-Nickelkomplex wird eine auffallend breite Soretbande mit einem Extrem bei 421 nm beobachtet. Der di-Kupferkomplex zeigt hingegen deutlich eine in 3 Teilbanden (400 (273 00), 409 (255 000) und 426 sh (143 000))aufgespaltene Soretbande. Nimmt man das meso-Ethyl-octaethylporphinatonickel-(II), dessen Soretbande bei 411 nm liegt ¹⁰⁰⁾, als entsprechenden Vergleich, so zeigen hingegen die Q-Banden der beiden Metallkomplexe keine wesentliche Veränderung, lediglich eine geringe bathochrome Verschiebung um 2 nm. Daraus ist zu schließen, daß die Symmetrieeigenschaften der individuellen Porphinringe unverändert bleiben und $\lambda_{\text{mono}} = 412 \text{ nm}$ angenommen werden kann.

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen cyclophanartigen Dimeren, sind bei diesen (h₁ und h₂) erheblich mehr prinzipiell unterschiedliche Konformationen möglich. So kann man ein ähnliches konformatives Verhalten annehmen, wie es bereits für das 1,2-Di-(9 anthryl)-ethan diskutiert wurde, da die meso-Position des Porphins der 9-Position des Anthracens sehr ähnlich ist.³²⁾ Wie dort bereits durch eine Konformations-Energie-Berechnung gezeigt wurde, führen die zur $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Brücke direkt benachbarten H-Atome in der 1- und 8- Position des Anthracens, wie dargestellt zu einer erheblichen Rotationsbehinderung der $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Gruppe:



Dieser Effekt wird analog durch die Ethylgruppen, die zur meso-ständigen $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Brücke direkt benachbart sind, im Porphin h um ein vielfaches verstärkt. Daraus resultiert im wesentlichen der durch die Konformationen a - d dargestellte Bewegungsablauf, da nur eine Rotation um den Torsionswinkel φ_2 energetisch

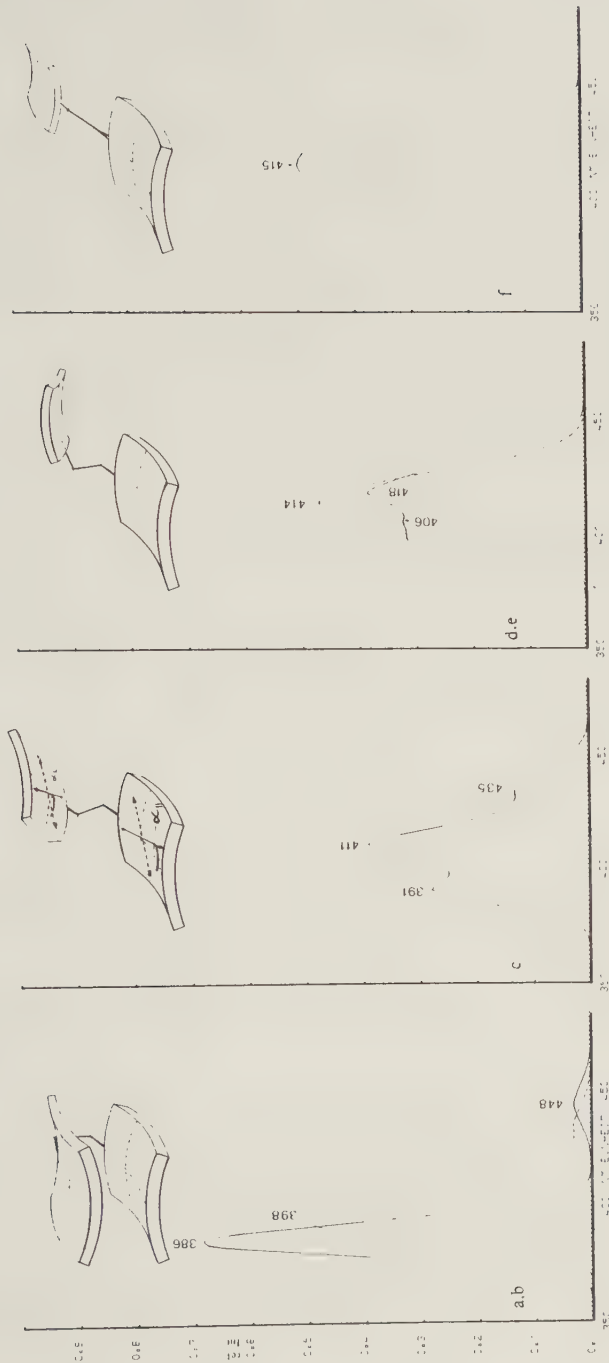


Abb. 37. Berechnete Soretbanden für verschiedene Konformationen des di-Nickelkomplexes des meso-meso -ethylvinylverbunden dimeren Octaethylporphyrinderivates $\bar{b}$ in Abhängigkeit der energetischen Größen Rotation um den Torsionswinkel $\bar{\varphi}_2$: a (—): $\bar{\varphi}_1 = 40^\circ$, $\bar{\varphi}_2 = 60^\circ$, $\bar{\varphi}_3 = 40^\circ$; b (---): $\bar{\varphi}_1 = 40^\circ$, $\bar{\varphi}_2 = 70^\circ$, $\bar{\varphi}_3 = 50^\circ$; c: $\bar{\varphi}_1 = 57.5^\circ$, $\bar{\varphi}_2 = 60^\circ$, $\bar{\varphi}_3 = 80^\circ$; d (—): $\bar{\varphi}_1 = 58^\circ$, $\bar{\varphi}_2 = 90^\circ$, $\bar{\varphi}_3 = 80^\circ$; e (---): $\bar{\varphi}_1 = 60^\circ$, $\bar{\varphi}_2 = 120^\circ$, $\bar{\varphi}_3 = 60^\circ$; f: $\bar{\varphi}_1 = 120^\circ$, $\bar{\varphi}_2 = 180^\circ$, $\bar{\varphi}_3 = 60^\circ$; $\alpha_1 = \alpha_2 = 40^\circ$; $\lambda_{\text{max}} = 412 \text{ nm}$.

günstig ist. Diese Rotation um den Torsionswinkel $\tilde{\varphi}_2$ ist allerdings nur möglich, wenn die Porphinringe in der für Nickelkomplexe diskutierten Art „ gewellt “ vorliegen, wodurch die Brücke zwischen den benachbarten β -Ethylgruppen in eine sterisch günstigere Position gelangt. Daß dies besonders leicht durch meso-ständige Alkylsubstituenten zwischen den β -Substituenten auch bei Kupfer-Komplexen sowie den freien Basen (bzw. den Dikationen) hervorgerufen wird, ist aus den Kristallstrukturen ^(11,88), sowie NMR-spektroskopischen Untersuchungen ⁽⁷¹⁾ und auch Elektronenspektren ⁽¹⁰¹⁾ abzuleiten. Sind die Porphinringe vollständig planar, so ist nach Kalottenmodellen nur noch Konformation b sterisch günstig. Diese, von der Krümmung der Porphinebenen und von der Möglichkeit intramolekularer Aggregation abhängigen Konformationen der beiden verschiedenen di-Nickel- und di-Kupferkomplexe spiegeln sich auch in den unterschiedlichen Formen der Soretbanden wider. Auf Grund der Tatsache, daß die beiden Porphinringe nur einen sehr geringen Abstand zueinander haben, machen sich auch geringe Konformationsänderungen bei bestimmten Stellungen in der Form der Soretbande deutlich bemerkbar (vgl. Abb. 37). Bedenkt man die Einfachheit dieses Modells der Wechselwirkung der ausgedehnten Dipole, so ist die Übereinstimmung zwischen für Konformation b berechneter und experimenteller Bandenlage der Soretbande des di-Kupferkomplexes befriedigend. Allerdings lies sich keine Konformation finden, in der, wie experimentell beobachtet, die hypsochrome Teilbande bei 400 nm eindeutig intensiver als die bei 409 nm ist. Dies kann aus der Ungenauigkeit der zur Rechnung verwendeten Dipollänge resultieren, die bei den schrägversetzten Dipolen 2 und 4 (vgl. Abbildung 6, Beispiel 2, 3), in dieser speziellen Position entweder zu hypsochromer oder zu bathochromer Verschiebung führen kann. Sind außerdem neben der Konformation b geringe Anteile der Konformation a zugegen, so führt dies sofort dazu, daß die hypsochrome Teilbande die intensivste ist, da die Konformation a Abb. 37 nur eine intensive hypsochrome Bande ergibt.

Für den di-Nickel-Komplex der aufgrund einer stärker gewellten Struktur entschieden flexibler sein sollte (im Gegensatz zum di-Kupfer-Komplex), beobachtet man im Einklang damit eine breite unstrukturierte Bande, mit einem Maximum bei 421 nm. Dies deutet darauf hin, daß der Anteil der Konformation c, bzw. die beiden Ringe mehr neben- als übereinander angeordnet sind. Aber auch bei einer etwas anderen Neigung der Porphinebenen zueinander ($\tilde{\varphi}_1 = 70^\circ$, $\tilde{\varphi}_2 = 90^\circ$, $\tilde{\varphi}_3 = 70^\circ$) ist für eine Konformation ähnlich der von b, Abb. 37 zu beobachten, daß

die bathochrome Teilbande der Wechselwirkung aus Dipol 2 und 4 intensiver als die hypsochrome Bande ist. Eine eindeutige Aussage kann aber nicht gemacht werden.

Im Gegensatz dazu wird sowohl für den di-Zink-Komplex als auch den di-Kupferkomplex sowohl des einfach wie auch des zweifach verknüpften Dimeren (Beispiel i und j) von Ichimura²⁶⁾ eine starke hypsochrome Verschiebung von 13 nm (Zn(II)) und 10.5 nm (Cu(II)) erwähnt. Dies ist mit dem Modell nur dann in Einklang zu bringen, wenn diese Dimere auf Grund intramolekularer Aggregatbildung durch Zusammenfallen übereinander liegen würden. Dafür spricht auch, daß der di-Zn-Komplex des cyclophanartigen 2-fach-7-gliedrig verbrückten Dimeren d₁ die gleiche hypsochrome Verschiebung (15 nm) aufweist. Nimmt man in erster Näherung an, daß die Mg-Porphin-Komplexe einen ähnlichen $\frac{\epsilon^2}{D}$ - Wert aufweisen, so bedeutet dies, nach Abb. I (Anhang), daß in diesen intramolekularen Aggregaten der Porphinebenenabstand zwischen 4.8-5.2 Å beträgt und weiterhin die durchschnittliche seitliche Verschiebung der Porphinringe nicht größer als ~3 Å sein darf, da sonst nur eine sehr geringe Verschiebung bzw. sogar eine Aufspaltung der Soretbande zu beobachten sein müßte. An entsprechenden monomeren Zinkkomplexen z.B. des Mesoporphyrin IV-dimethylester konnte mit Hilfe ¹H-NMR-spektroskopischer Messungen deren starke Aggregation in Chloroform gezeigt werden^{98,99)}.

Die von R. Little²¹⁾ beschriebenen di-Kupferkomplexe einfach o,o'- und o,p-verknüpfter TPP-Dimerer k zeigen keine hypsochrome Verschiebung sondern nur eine um 2 nm bathochromverschobene Soretbande. Dies steht damit im Einklang, daß für die Kupfer-Komplexe der meso-Tetraarylporphine selbst in gesättigter Lsg von CHCl₃ oder Benzol keine Bildung von Dimeren-Aggregaten beobachtet werden konnte⁹⁵⁾. Collman und Mitarbeiter¹³⁾ erwähnen ein zweifach verbrückten di-Kupferkomplex aus TPP und Mesoporphyrin, dessen Elektronenspektrum zwar zwei Teilbanden aufweist, die aber gegenüber den beiden entsprechenden monomeren Kupferkomplexen unverschoben sind und ebenfalls wie diese eine Differenz von 19 nm zeigen. Daß hier eine Kopplung zwischen versetzt übereinanderliegenden Porphinchromophoren vorliegt, sollte ausgeschlossen werden, da die Brücken eine große Flexibilität zulassen und dies zu einer sehr breiten unstrukturierten Soretbande führen müßte, da der Mittelpunktsabstand maximal 12 Å beträgt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das halbquantitativ angewandte Modell der Wechselwirkung ausgedehnter Dipole eine gute Interpretation der Spektren vor allen Dingen der vierwertigen Kation dimerer Porphine liefert. Die Anwendung wird besonders durch die einfache Handhabung gerechtfertigt. Es ist nicht nur möglich eine Aussage über den durchschnittlichen Abstand der Porphine zu erhalten, sondern auch über die Stellung der Porphinebenen zueinander.

Es wird hier trotz der geringen Distanz der Porphinringe in den Spektren der Dimere keine so intensive Rotverschiebung beobachtet, wie für das Reaktionszentrum des Photosystems I (P 700), das aus einem Aggregat-Dimeren des Chlorophylla · Monohydrats (Chl a · H₂O)₂ bestehen soll. Dies und die in der Lit. 10-24 beschriebenen Beispiele stützen nicht die Annahme von A. Warshel ⁸⁾, daß diese Rotverschiebung allein eine Folge der Distanz und der Stellung der Porphinringe zueinander ist.

Experimenteller Teil und Anhang

Die Elektronenspektren wurden mit dem Beckman-Gerät ACTA-MVI gemessen. Zur Vermessung der Neutralbasen wurde das CHCl₃ (Uvasol) mit Na₂CO₃ (wasserfrei, p.a.) säurefrei gehalten .

Über die Synthesen und Analysen der Porphinderivate wurde an anderer Stelle berichtet^{21,33)}. Zur Demetallierung der Nickelkomplexe wurden diese in CHCl₃

gelöst. Die rotviolette Lösung wurde zu eisgekühlter 45% H_2SO_4 gegeben, intensiv geschüttelt bis die Chloroformphase farblos und die Schwefelsäurephase intensiv türkisgrün war. Dann wurden beide Phasen gemeinsam vorsichtig bei -15°C zu einer konzentrierten wässrigen Ammoniaklösung (ca. 25%, p.a.) gegeben. Diese bis zur Farblosigkeit mit CHCl_3 ausgeschüttelt und die vereinigten Chloroformphasen über Na_2CO_3 eingeeengt, anschließend diese Lösung dünnschichtchromatographisch (DC-Platten der Fa. Riedel-de Haen, Kieselgel SI F) mit CHCl_3 (ü. Na_2CO_3) getrennt.

Die erste Fraktion enthielt wenig des ursprünglichen Nickelkomplexes, die zweite Fraktion im Falle der Porphinderivate 1b, 1e und 1g die Neutralbase. Bei den Dimeren 2b, 3b, 3e und 3h bestand die zweite Fraktion aus den entsprechenden monometallierten Komplexen und die violette dritte Fraktion aus den vollständig demetallierten Neutralbasen. Die R_F -Werte (CHCl_3) betrugen für 1a 0,42, 1d 0,41, 1f 0,40, 2a 0,44, 3a 0,46, 3c 0,61, 3d 0,45, 3f 0,62 und für 3g 0,46.

Bestimmung der Bandenverschiebungen

Die Berechnung der Bandenverschiebungen, die bei der Wechselwirkung zweier Porphinaromaten zu erwarten sind, erfolgte analog dem in der Literatur beschriebenen Weg³¹⁾. Danach ist das Wechselwirkungsintegral $J_{1,2}$ bzw. die Verschiebung der Banden nur noch eine Funktion der Abstände a_1 , a_2 , a_3 und a_4 der beiden Dipole mit der Länge l und der Ladung ϵ , wenn der Wert für $\frac{\epsilon^2}{D}$ bekannt ist. Zu dessen Bestimmung wurden die experimentell ermittelten Daten des Porphincyclophans c_1 (Tab. 4) verwendet, um eine möglichst parallele nicht gewinkelte und zueinander nicht verschobene Anordnung beider Porphinebenen zu gewährleisten. Nach Kalottenmodellen erfüllte c_1 diese Bedingung, die für eine möglichst genaue Bestimmung von $\frac{\epsilon^2}{D}$ notwendig ist.

Es ist

$$J_{1,2} = \frac{\epsilon^2}{D} \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} - \frac{1}{a_3} - \frac{1}{a_4} \right) \quad (2)$$

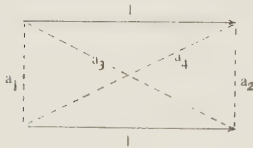
weiterhin steht ja die Länge l des ausgedehnten Dipols und die Ladung ϵ mit dem Übergangsmoment M über

$$M = \epsilon \cdot l \quad (3)$$

in Beziehung. Ist M und $J_{1,2}$ bekannt, so lässt sich ϵ und l aus Gleichung

(1) und (2) bestimmen, wenn man eine bestimmte Anordnung der beiden wechselwirkenden Moleküle vorgibt.

Für die planparallele Anordnung im Porphinecyclophan c_1 ergibt sich :



$$a_1 = a_2$$

$$a_3 = a_4 \quad \text{und}$$

$$a_3^2 = a_1^2 + l^2 \quad \text{bzw.}$$

$$a_3 = a_4 = \sqrt{a_1^2 + l^2}$$

Hiermit errechnet sich nach Gleichung (2) und (3)

$$J_{1,2} = \frac{M^2}{l^2 \cdot D} \cdot \left(\frac{2}{a_1} - \frac{2}{\sqrt{a_1^2 + l^2}} \right) \quad (4)$$

Löst man nach l auf , so ergibt sich

$$l^2 = \frac{4 \cdot M^2 - J_{12} \cdot D \cdot a_1^3 \pm a_1 \sqrt{J_{12} \cdot D \cdot a_1 (J_{12} \cdot D \cdot a_1^3 + 8 \cdot M^2)}}{2 \cdot J_{12} \cdot D \cdot a_1} \quad (5)$$

(Dielektrizitätskonstante $D = 2,5$)

Bestimmung des Übergangsmomentes M für das Dikation des TMP 1a und Ni-TMP 1b :

$$M = e_0 \cdot r \quad (\text{Elementarladung } e_0 = 4.803 \cdot 10^{-10} \text{ g}^{1/2} \text{ cm}^{3/2} \text{ sec}^{-1})$$

Die Länge r des Übergangsmomentes M der Soretbande lässt sich aus deren Intensität $\epsilon_{\max}$, der Halbwertsbreite $\Delta\lambda_{1/2}$ sowie der Multiplizität $G = 2$ nach

$$r^2 = \frac{\epsilon_{\max}}{2513 \cdot G} \cdot \frac{\Delta\lambda_{1/2}}{\lambda} \quad \text{bestimmen}^{45)}.$$

Nach Tab. 1 ergibt sich für das Dikation von TMP 1a in $\text{CHCl}_3/1\% \text{CF}_3\text{COOH}$ mit $\epsilon_{421} = 343630$ und $\Delta\lambda_{1/2} = 11,5 \text{ nm}$ $r = 1,367 \text{ \AA}$, in H_2SO_4 mit $\epsilon_{413} = 366500$ und $\Delta\lambda_{1/2} = 11 \text{ nm}$ $r = 1,394 \text{ \AA}$. Für Ni-TMP 1b errechnet sich mit $\epsilon_{418} = 185500$ und $\Delta\lambda_{1/2} = 19 \text{ nm}$ $r = 1,295 \text{ \AA}$. Zur Vereinfachung lässt sich damit für Ni-TMP 1b und TMPH_4^{2+} eine durchschnittliche Länge des Übergangsmomentes von $r = 1,34 \text{ \AA}$ bestimmen und damit das Übergangsmoment M zu

$$\underline{\underline{M = 6,436 \text{ Debye}}}$$

Bestimmung von $J_{1,2}$:

Aus Gleichung (1) ergibt sich

$$J_{1,2} = \frac{1}{2} \cdot h \cdot c \left(\frac{1}{\lambda_{\text{dimer}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{mono}}} \right) \quad (6)$$

(Plancksches Wirkungsquantum $h = 6,625 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$, Lichtgeschwindigkeit $c = 2,997 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$)

Für das cyclophanartige vierwertige Kation des Dimeren c_1 (Tab.4) wird $\lambda_{\text{dimer}} = 412 \text{ nm}$ beobachtet, für das entsprechende monomere Dikation kann man aus den experimentellen Daten $\lambda_{\text{mono}} = 428 \text{ nm}$ annehmen. So errechnet sich

$$\underline{\underline{J_{1,2} = 0,09011 \cdot 10^{-12} \text{ erg}}}$$

Bestimmung der Länge l und der Ladung $\mathcal{E}$ des ausgedehnten Dipols, sowie $\frac{\mathcal{E}^2}{D}$:

Somit ergibt sich nach Gleichung (5) mit dem aus einem Kalottenmodell für das vierwertige Kation c_1 (Tab.4) abgeleiteten Ebenenabstand von $a_1 = a_2 = 5,0 \text{ \AA}$ und den Werten $M = 6,436 \cdot 10^{-18} \text{ g}^{1/2} \cdot \text{cm}^{5/2} \cdot \text{s}^{-1}$, $J_{1,2} = 0,09011 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{g} \cdot \text{sec}^{-2}$ und $D = 2,5$ für die Länge l des ausgedehnten Dipols

$$\underline{\underline{l = 4,05 \text{ \AA}}}$$

(Der aus (5) bestimmte zweite Abstand von $l = 10,28 \text{ \AA}$ erfüllt nicht die Ausgangsgleichung (4), sondern ist eine Folge davon, daß im Rechengang von (4) nach (5) quadriert werden mußte)

Damit ergibt sich aus Gleichung (3)

$$\mathcal{E} = \frac{M}{l}$$

$$\underline{\underline{\mathcal{E} = 0,331 \cdot e_0}}$$

und

$$\underline{\underline{\frac{\mathcal{E}^2}{D} = 1,0102 \cdot 10^{-20} \text{ erg} \cdot \text{cm}}}$$

Zur Bestimmung von $\frac{\mathcal{E}^2}{D}$ für die Wechselwirkung dimerer Mg-Porphine wurde vereinfacht die Länge l des ausgedehnten Dipols ebenfalls mit $4,05 \text{ \AA}$ angenommen.

Nach einem Kalottenmodell ergab sich für das cyclophanartige Dimere d_3 (Tab. 4) bei planaren Ringen ein Abstand von $\sim 4,6 \text{ \AA}$. Nimmt man $\lambda_{\text{mono}} = 409 \text{ nm}$ und

$\lambda_{\text{dimer}} = 391 \text{ nm}$ (Tab. 4) so ergibt sich nach Gleichung (6)

$$J_{1,2} = 0,1118 \cdot 10^{-12} \text{ erg}.$$

Da sich bei dieser Vereinfachung a_3 und a_4 direkt ergeben, lässt sich $\frac{\epsilon^2}{D}$ aus der umgeformten Gleichung (2)

$$\frac{\epsilon^2}{D} = \frac{\pm J_{12}}{\left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} - \frac{1}{a_3} - \frac{1}{a_4} \right)} \quad (7)$$

$$\frac{\epsilon^2}{D} = 1.0301 \cdot 10^{-20} \text{ erg} \cdot \text{cm} \quad \text{bestimmen.}$$

(Das „+“-Zeichen steht für die „in-Phase“- ($\implies$) und das „-“-Zeichen für die „gegen-Phase“-Anordnung ($\impliedby$) der Dipolektoren.)

Mit Gleichung (2) ergibt (1)

$$\frac{1}{\lambda_{\text{dimer}}} = \frac{\pm 2 \frac{\epsilon^2}{D}}{h \cdot c} \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} - \frac{1}{a_3} - \frac{1}{a_4} \right) + \frac{1}{\lambda_{\text{mono}}} \quad (8)$$

Hiermit wurde die Wellenlänge der Banden, λ_{dimer} , entsprechend der Wechselwirkung der „in-Phase“ bzw. „gegen-Phase“ angeordneten ausgedehnten Dipole in den hier untersuchten Anordnungen der gekoppelten Porphinchromophore berechnet (s. auch Abb. I und Abb. II).

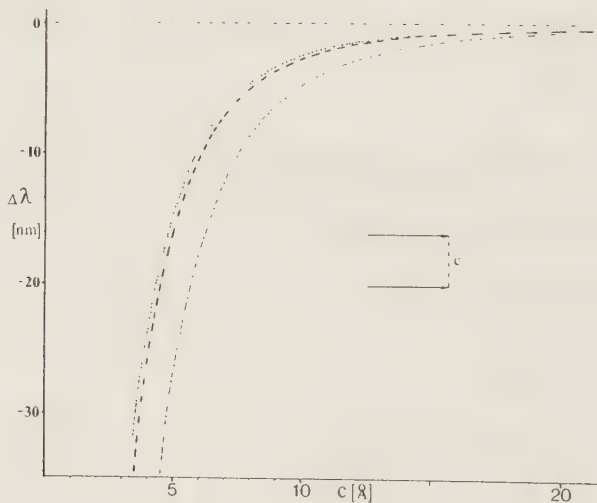


Abb. I Nach Gleichung (8) berechnete hypsochrome Bandenverschiebungen ($\Delta\lambda = \lambda_{\text{dim.}} - \lambda_{\text{mono}}$) für parallel, exakt übereinander „in - Phase“ angeordnete Dipole ($l = 4.05 \text{ \AA}$) in Abhängigkeit des Abstandes c : für cyclophanartige vierwertige Kationen ($\lambda_{\text{mono}} = 428 \text{ nm}$) berechnet mit $\frac{\epsilon^2}{D}$ (—) bzw. zur Probe mit $1.75 \frac{\epsilon^2}{D}$ (---) $\lambda_{\text{mono}} = 428 \text{ nm}$, und für die entsprechenden Mg-Porphinkomplexe (.....: $\lambda_{\text{mono}} = 409 \text{ nm}$).

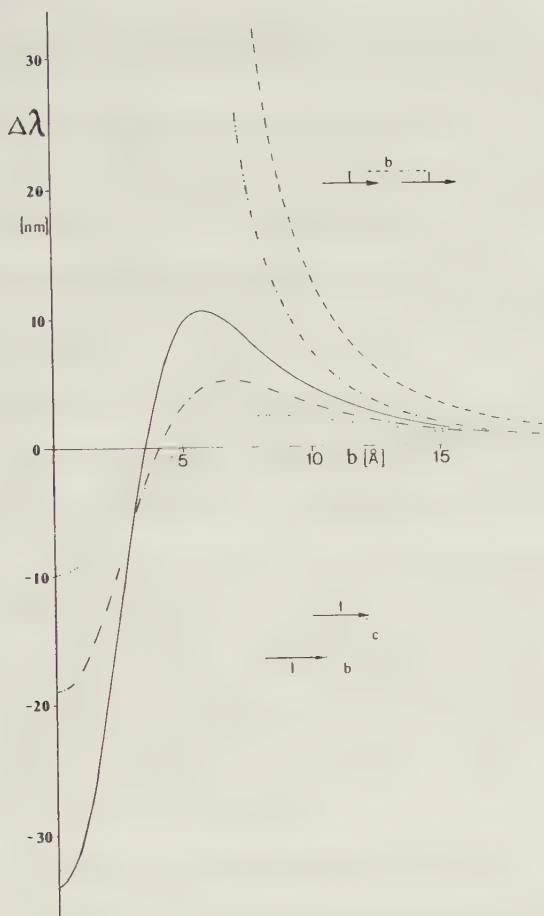


Abb. II Nach Gleichung (8) berechnete Bandenverschiebungen für parallel "in-Phase" - angeordnete ausgedehnte Dipole ($l = 4.05 \text{ \AA}$) in Abhängigkeit der Verschiebung b : oben: für exakt hintereinander liegende Dipole vierwertiger Kationen berechnet mit $\frac{e^2}{D}$ (-----) bzw. mit $1.75 \times \frac{e^2}{D}$ (-----) $\lambda_{\text{mono}} = 428 \text{ nm}$; unten: für versetzt parallel angeordnete Dipole: in vierwertigen Kationen (—: Abstand $c = 3.5 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{mono}} = 428 \text{ nm}$); in Mg-Porphyrin (---: Abstand $c = 4.5 \text{ \AA}$ bzw. (.....): Abstand $c = 6.0 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{mono}} = 409 \text{ nm}$).

LITERATURVERZEICHNIS

1. G. Renger in Biophysik, Ein Lehrbuch (W.Hoppe, W. Lohmann, H. Markl, H. Ziegler), 1. Aufl., S. 415, Springer, Berlin Heidelberg New York 1978.
2. J.M. Olson in The Photosynthetic Bacteria (R.K. Clayton, W.R. Sistrom), S. 161, Plenum Press, New York 1978.
3. T. Miyasaka, T. Watanabe, A. Fujishima und K. Honda, J. Am. Chem. Soc. 100, 6657, 1978.
4. A.F. Janzen, J.R. Bolton und M.J. Stillman, J. Am. Chem. Soc. 101, 6337, 1979.
5. G.M. Maggiora, Int. J. Quantum Chem. 16, 331-352, 1979.
6. K. Colbow und R.P. Dunyluk, Int. J. Quantum Chem., Quantum Biology Symp. No. 3, 151-159, 1976.
7. T.L. Netzel, M.A. Bergkamp und C.K. Chang, J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 1952-1957.
8. A. Warshel, J. Am. Chem. Soc. 101, 744, 1979.
9. H. Scheer und J.J. Katz, Porphyrins and Metalloporphyrins (K.M. Smith), S. 399, Elsevier, Amsterdam 1975.
10. J.P. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Marrocco, C. Koval und F.C. Anson, J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 6027-6036.
11. J.P. Collman, A.O. Chong, G.B. Jameson, R.T. Oakley, E. Rose, E.R. Schmittou und J.A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 516-533.
12. C.K. Chang, J. Heterocyclic Chem. 14, 1285, 1977.
13. J.P. Collman, C.M. Elliot, T.R. Halbert und B. Tovrog, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 74, 18, 1977.
14. C.K. Chang, M.-S. Kuo und C.-B. Wang, J. Heterocyclic Chem. 14, 943, 1977.
15. N.E. Kagan, D. Mauzerall und R.B. Merrifield, J. Am. Chem. Soc. 99, 5484, 1977.
16. M. R. Wasielewski, W.A. Svec und B.T. Cope, J. Am. Chem. Soc. 100, 1961, 1978.
17. C.K. Chang, J.C.S. Chem. Comm. 1977, 800.
18. H. Ogoshi, H. Sugimoto und Z. Yoshida, Tetrahedron Lett. 1977, 169.

19. D.P. Arnold, A.W. Johnson und M. Mahendran, J.C.S. Perkin I 1978, 366.
20. D. Arnold, A.W. Johnson und M. Winter, J.C.S. Perkin I 1977, 1643.
21. R.G. Little, J. Heterocyclic Chem. 15, 203, 1978.
22. J.B. Paine III und D. Dolphin, Can. J. Chem. 56, 1710, 1978.
23. B.v. Maltzan, Liebigs Ann. Chem. 1978, 238.
24. St. G. Boxer und R.R. Bucks, J. Am. Chem. Soc. 101, 1883, 1979.
25. J.A. Anton, J. Kwong und P.A. Loach, J. Heterocycl. Chem. 13, 717, 1976.
26. K. Ichimura, Chem. Lett. (Japan) 1977, 641.
27. G. Meyer und D. Wöhrle, Z. Naturforsch. 32b, 723, 1977.
28. M. Gouterman, D. Holten und E. Liebermann, Chem. Phys. 25, 139, 1977.
29. G. Meyer, M. Hartmann und D. Wöhrle, Makromol. Chem. 176, 1919, 1975.
30. J.B. Paine III, D. Dolphin und M. Gouterman, Can. J. Chem. 56, 1712, 1978.
31. V. Czikeley, H.D. Försterling und H. Kuhn, Chem. Phys. Letters 6, 207, 1970.
32. B.v. Maltzan, unveröffentlicht.
33. B.v. Maltzan, Liebigs Ann. Chem. 1980, 1082-1107.
34. N. Datta-Gupta und T.J. Bardos, J. Heterocyclic Chem. 3, 495, 1966.
35. M. Gouterman in The Porphyrins (D. Dolphin), Bd. III, Teil A, 1. Aufl., S. 13, Academic Press, New York, 1978.
36. J.V. Knop und A. Knop, Z. Naturforsch. 25a, 1720-1725, 1970.
37. K.N. Solov'ev, Optics and Spectroscopy 10, 389, 1961.
38. G.M. Maggiora, J. Am. Chem. Soc. 95, 6555, 1973.
39. J.D. Pethke, G.M. Maggiora, L.L. Shipman und R.E. Christoffersen J. Mol. Spectr. 71, 64-84, 1978.

40. H.D. Försterling und H. Kuhn, *Int. J. Quant. Chem.* 2, 413-430, 1968.
41. H.C. Longuet-Higgins, C.W. Rector und J.R. Platt, *J. Chem. Phys.* 18, 1174, 1950.
42. D. Spangler, G.M. Maggiora, L.L. Shipman und R.E. Christoffersen, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 7470, 1977.
43. D. Spangler, G.M. Maggiora, L.L. Shipman und R.E. Christoffersen, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 7478, 1977.
44. M. Gouterman in *The Porphyrins*, Vol III. Part A, (D. Dolphin), 1. Aufl., S. 87-100, Academic Press, New York 1978.
45. M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* 30, 1139-1161, 1959.
46. H. Kuhn, *Chimia*, 15, 53-62, 1961.
47. J.V. Knop und A. Knop, *Z. Naturforsch.* 25 a, 1726-1728, 1970.
48. M. Sundbom, *Acta Chemica Scandinavia*, 22, 1317-1327, 1968.
49. L. Edwards, D.H. Dolphin und M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* 35, 90, 1970.
50. A. Stone und E.B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 2735, 1968.
51. E. Cetinkaya, A.W. Johnson, M.F. Lappert, G.M. Mc Laughlin und K.W. Muir, *J. Chem. Soc. Dalton* 1236, 1974.
52. D.L. Cullen und E.F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2095, 1974.
53. A.J. Mc Hugh, M. Gouterman und Ch. Weiss, *Theoret. Chim. Acta. (Berl.)* 24, 346-370, 1972.
54. Ch. Weiss, H. Kobayashi und M. Gouterman, *J. Mol. Spectr.* 16, 415-450, 1965.
55. R.E. Christoffersen, *Int. J. Quantum Chem.* 16, 573-604, 1979.
56. F. Bär, H. Lang, E. Schnabel und H. Kuhn, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 65, 346, 1961.
57. Rimington, S.F. Mason und O. Kennard, *Spectrochim. Acta.* 12, 65, 1958.
58. A.N. Sevchenko, K.N. Solovëv, V.A. Mashenkov und S.F. Shkirman, *Soviet Phys. - Dokl.* 10, 778, 1966.
59. J.J. Leonard und F.R. Longo, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 8506, 1973.
60. A. Ulman und J. Manassen, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6540, 1975.

61. A. Ulman, J. Manassen, F. Frolow und D. Rabinovich, Tetrahedron Lett. 1978, 167.
62. M. Kasha, H.R. Rawls und M. Ashraf El-Bayoumi, Pure Appl. Chem. 11, 371, 1965.
63. H.D. Försterling und H. Kuhn, persönliche Mitteilung.
64. N.S. Hush und I.S. Woolsey, Mol. Phys. 21, 465, 1971.
65. A.B. Hoffman, D.H. Collins, V.W. Day, E.B. Fleischer, T.S. Srivastava und J.L. Hoard, J. Am. Chem. Soc. 94, 3620, 1972.
66. L.H. Vogt, A. Zalkin und D.H. Templeton, Inorg. Chem. 6, 1725, 1967.
67. D. Harris, A.W. Johnson und R. Gaete-Holmes, Biorgan. Chem. 9, 63-70, 1980.
68. D. Harris, und A. W. Johnson, J.C.S. Chem. Comm. 1977, 771.
69. A. Treibs und N. Häberle, Liebigs Ann. Chem. 718, 183-207, 1968.
70. A. Ulman, J. Galluci, D. Fisher und J.A. Ibers, J. Am. Chem Soc. 1980, 102, 6852-6854.
71. T.R. Janson und J.J. Katz in The Porphyrins (D. Dolphin), Band IV, S. 25, Academic Press London 1978.
72. D.L. Cullen und E.F. Meyer, J. Am. Chem Soc. 96, 2095, 1974.
73. J. Moustakli und A. Tulinsky, J. Am. Chem. Soc. 95, 6811, 1973.
74. P.W. Codding und A. Tulinsky, J. Am. Chem. Soc. 94, 4151, 1972.
75. G. Barnickel, Fortran-Program for the Calculation of the Conformational-Potential Energy (CPE), Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin, 1982.
76. G. Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, 5. Aufl., S. 208, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
77. B. Evans, K.M. Smith und J.-H. Fuhrhop, Tetrahedron Lett. 1977, 443-446.
78. F.E. Harris und C.T. O'Konski, J. Am. Chem. Soc. 76, 4317, 1954.
79. B.v. Maltzan, Angew. Chem. 94, 801, 1982;
b.) Spectrochimia acta, eingesandt zur Publikation.
80. Lit. 76, S. 171.
81. Lit. 76, S. 219.

82. L.P. Hammett, *Physikalische Organische Chemie*, S. 303, Verlag Chemie, Weinheim.1973.
83. J.L. Hoard in the *Porphyrins and Metalloporphyrins* (K.M. Smith) S. 342, Elsevier Scientific Publ. Comp. Amsterdam 1975.
84. Lit. 9, S. 505.
85. G.N. La Mar und F.A. Walker Jensen in *The Porphyrins* (D.Dolphin) Bd. IV, Part B, S. 146, Academic Press New York 1978.
86. J.W. Dirks, G. Underwood, J.C. Matheson und D. Gust, *J. Org. Chem.* 44, 2551, 1979.
87. T.R. Janson und J.J. Katz in *The Porphyrins* (D.Dolphin), Bd. IV, S. 25, Academic Press New York 1978, u. dort Zit. Lit.
88. M.H. Hatada, A. Tulinsky und C.K. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 7116-7117.
89. J.F. Kirner, J. Garofalo und W.R. Scheidt, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 11, 107-112, 1975.
90. F.A. Walker, E. Hui und J.M. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 2390, 1975.
91. B.D. Mc Lees und W.S. Caughey, *Biochem.* 7, 642, 1968.
92. E.A. Chandros und J. Ferguson, *J. Chem. Phys.* 45, 3554, 1966.
93. G. Lagaly, *Angew. Chem.* 88, 623, 1976.
94. W.J. White in *The Porphyrins* (D.Dolphin), Bd. V, S. 303, Academic Press, London 1978.
95. P.D.W. Boyd, T.D. Smith, J.H. Price und J.R. Pilbrow, *J. Chem. Phys.* 56, 1253, 1972.
96. F.A. Cotton und G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 1. Aufl., S. 843, Verlag Chemie Weinheim 1967.
97. Der Syntheseweg schließt eine Umesterung nicht aus, da er in siedender Propionsäure durchgeführt wurde, d.h. die Esterbrücke wird gespalten.
98. R.J. Abraham, B. Evans und K.M. Smith, *Tetrahedron* 34, 1213-1220, 1978.
99. R.J. Abraham, F. Eivazi, H. Pearson und K.M. Smith, *J.C.S. Chem. Comm.* 1976, 699.
100. D.P. Arnold, A.W. Johnson und M. Mahendran, *J.C.S. Perkin I*, 1978, 366.
101. J.-H. Fuhrhop, L. Witte und W.S. Sheldrick, *Liebigs Ann. Chem.* 1976, 1537-1559.

102. C. Kratky, C. Angst und J. E. Johansen, Angew.Chem. 93, 204 (1981).
103. J.E.Johansen, V. Piermattie, C. Angst, E. Diener, C. Kratky und A. Eschenmoser, Angew. Chem. 93, 273 (1981).
104. C. Angst, C. Kratky und A. Eschenmoser, Angew. Chem. 93, 275 (1981).

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Es wurden diphenyl- und triphenylmethananaloge Derivate sowie über eine Methylenbrücke verbundene Dimere des meso-Tetramethylporphins elektronenspektroskopisch untersucht. Dabei wurde im Spektrum des Ni-TMP 1b und seines dimethylphenol-substituierten Derivates 1h (Kap. C) in Acetonitril eine bisher in der Literatur nicht beschriebene aber vorausberechnete intensive Bande bei 199 nm beobachtet, deren Intensität immerhin ein Drittel der Extinktion der bekannten Soretbande aufweist.

Ziel der Arbeit war es, die bisher mit dieser Deutlichkeit nicht beobachtete Aufspaltung der Soretbande von dimeren Porphinen in zwei Teilbanden zu untersuchen. Es sollte nicht mit einer grob qualitativen Bemerkung, daß hier irgendeine Kopplung zwischen den benachbarten Porphinchromophoren vorlag, darüber hinweggegangen werden. Aufgrund der hier vorliegenden Beispiele zweier im wesentlichen nur von der Symmetrie und nicht von den Grundbausteinen her sich unterscheidenden Dimerentypen (2 und 3, Kap. C) war eine Gelegenheit gegeben, die Beziehung zwischen Konformation bzw. Stellung der Porphinringe zueinander und daraus auf Grund der Exzitonenkopplung folgender Aufspaltung der Soretbande näher zu untersuchen. Weiterhin wurde nach einem Modell gesucht, das leicht zu handhaben ist und somit auch eine schnelle Aussage über die Wechselwirkung von Porphinen und deren Konformation ermöglicht.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Absorptionsspektren von Farbstoff-Aggregaten in monomolekularen Schichtsystemen wurde von V. Czikkely, H.D. Försterling und H. Kuhn ein einfaches Modell für die Berechnung der elektronischen Wechselwirkungsenergie zwischen aggregierten Chromophoren angegeben, das in guter Übereinstimmung mit quantenchemischen Berechnungen und experimentellen Befunden stand; es wurde daraus die Anordnung von Farbstoffmolekül-Aggregaten in monomolekularen Schichten abgeleitet. Eine weitere Überprüfung war aber bisher nicht erfolgt. Da die elektronische Wechselwirkung in aggregierten Farbstoffchromophoren keinen prinzipiellen Unterschied zu kovalent verbundenen Systemen aufweisen sollte, mußte dieses Modell auf letztere übertragbar sein.

Bevor dies aber auf die hier zu untersuchenden Porphine übertragen werden konnte, erschien es unbedingt erforderlich, die Aussagekraft dieses Modells zuerst an „einfacheren“ Chromophorsystemen zu überprüfen. Denn bei den

Porphinen werden der Soretbande zwei entartete Elektronenübergänge zugeordnet, deren Übergangsmomente senkrecht zueinander stehen und deren Lage in der Molekülebene aber nicht bestimmt ist, weshalb in den dimeren Porphinen eine „kompliziertere“ Wechselwirkung erfolgt.

Dafür eigneten sich besonders Anthracenderivate, da diese gegenüber den Porphinen den Vorteil aufzeigen, daß ihre intensivste Bande nicht entarteten Energieübergängen zugeschrieben wird, sondern die Größe und die Lage des Übergangsmomentes und somit des äquivalenten ausgedehnten Dipols im Molekül bekannt waren. Es wurden nur solche dimeren Anthracenderivate aus der Literatur herangezogen, deren Konformationen auch bestimmbar waren (Kap. B). An diesen Beispielen konnte das Modell der Wechselwirkung ausgedehnter Dipole für die Berechnung der Verschiebung der Absorptionsbanden gut bestätigt werden. Umgekehrt war es aber auch möglich, aus der Form der Absorptionsbande Rückschlüsse auf die in Lösung vorliegende Konformation zu ziehen. Dies konnte zusätzlich durch Konformationsenergieberechnungen am Beispiel des Dianthrylmethans, des 1,2-Di(9-anthryl)ethans und des 9,9'-Dianthryldisulfids gestützt werden.

Deshalb erschien es gerechtfertigt, das Modell der Wechselwirkung ausgedehnter Dipole auch auf die Porphindimeren zu übertragen. Als wesentliches Ergebnis zeigte sich, daß die semiempirische Anwendung dieses Modells eine sehr gute Übereinstimmung zwischen berechnetem und beobachtetem Verlauf der aufgespaltenen Soretbande ergab. Danach bestimmt die energetisch günstigste Konformation der verbrückten Porphinchromophore die Form der Soretbande. Es war möglich, mit Hilfe der Form der Soretbande eine Aussage über Stellung und Abstand der gekoppelten Porphinringe zu machen und sogar $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch gefundene Aussagen über die Stellung der Porphinringe zu verfeinern. Obwohl in den Untersuchungen von einer exakt planaren Anordnung der Porphinebene ausgegangen wird, ist in einigen Fällen für die Interpretation der Soretbande eine bessere Übereinstimmung zu erzielen, wenn man eine Krümmung der Porphinebene und eine damit verbundene Konformationsänderung der Dimeren berücksichtigt. Dies wird als Folge der Kontraktion des Porphinringes durch das zentrale Metallion mit zu kleinem Ionenradius bzw. der sterischen Wechsel-

wirkung der vier Protonen im Zentrum der Dikationenform des einzelnen Porphinringes im Zusammenwirken mit dem sterischen Einfluß der meso-ständigen Methylgruppen diskutiert. So ist bei dem dimeren di-Nickel-komplex 2b (S. 93) eine konformative Veränderung in Folge der Abweichung von der Planarität der Porphinebene am besten mit der beobachteten Form der Soretbande und den schwer zu deutenden Verschiebungen der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Einklang. Es wird aber auch eine Abhängigkeit der Aufspaltung der Soretbande von der Art des Lösungsmittels besonders für die vierwertigen Kationen gefunden. Dies wird als Folge der nicht-planaren Anordnung der Pyrroleinheiten und dem Einfluß der „ Ionenatmosphäre „ darauf diskutiert.

Um die hier im wesentlichen aus der Form der aufgespaltenen Soretbande mit Hilfe von Kalottenmodellen abgeleiteten Konformationen weiter zu stützen, wurden für die dimeren Porphine der Struktur 2 und 3a (Kapitel C, S. 48) zusätzlich Konformations - Energie - Berechnungen durchgeführt. Obwohl berücksichtigt werden muß, daß in dieser Rechnung die sterische Wechselwirkung zwischen den einzelnen Atomgruppen nur durch Variation der Torsionswinkel, nicht aber durch Variation der Bindungslängen und Bindungswinkel minimalisiert werden konnte und somit in einigen Konformationen sicherlich erheblich überhöhte Energien errechnet wurden, steht die so erhaltene energetisch günstigste Konformation im Einklang mit der aus den Kalottenmodellen und der aus der Soretbande abgeleiteten Anordnung der Porphinringe zueinander. Dies wird auch für die an der Methylenbrücke substituierten Derivate der Struktur 3 gefunden, deren konformative Möglichkeiten erheblich eingeschränkt sind. Als Beispiel dafür wird die Konformationsenergie des Methylderivates 3d berechnet. Die aus dem Elektronenspektrum für 3d abgeleitete günstige Konformation wird durch die Rechnung vollauf bestätigt.

Um dieses einfach zu handhabende Modell der Wechselwirkung ausgedehnter Dipole für dimere Porphine weiter zu überprüfen, wurde es auf alle bisher literaturbekannten vierwertigen Kationen und einige Metallkomplexe dimerer Porphine angewandt, die sowohl nebeneinander als auch cyclophanartig verbunden sind. Auch hierfür wird eine gute Übereinstimmung zwischen Form und Lage der Soretbande, die aus dem Kalottenmodell abgeleitet wurde und der experimentell beobachteten Bande gefunden. Es werden die Bandenverschiebungen zur Bestimmung der Ebenenabstände in den cyclophanartigen Dimeren herangezogen

und der sterische Einfluß der Brücken wie auch der Einfluß des Lösungsmittels auf den Abstand diskutiert.

Ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit ist aber auch, daß nicht nur die hier untersuchten Dimere, sondern somit auch zwangsläufig die durch Kondensation von meso Tetramethylporphin z.B. mit Laurinaldehyd analog verknüpften Porphin-Polymere, die auch in Vesikeln oder Micellen eingebaut werden können und über die an anderer Stelle berichtet wurde, ein Exzitonengekoppeltes System darstellen. Somit ist eine wesentliche Voraussetzung erfüllt, damit diese als Modellsubstanzen für Untersuchungen über Probleme der Photosynthese und hier insbesondere der Wechselwirkung dicht beieinanderliegender Porphinsysteme, wie etwa im Antennen-Chlorophyll-System, fungieren können. Dies ist auch besonders deswegen hervorzuheben, da hiermit erstmalig ein System von kovalent verbundenen, benachbarten Porphinringen leicht zugänglich ist, in dem Abstand und Stellung der Porphineinheiten dem bisher einzigen kristallstrukturanalytisch gefundenen Arrangement von Chlorophyll a-Einheiten gleicht, wie es in einem Bacteriochlorophyll a - Protein - Komplex gefunden wurde.

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. D. Wöhrle für seine ausdauernde Geduld, die er meiner eigensinnigen Arbeitsweise entgegenbrachte.

Danken möchte ich auch Herrn Professor Dr. H. Kuhn und Herrn Professor Dr. H. D. Försterling für die hilfreiche Diskussion über das angewandte Modell.

Herrn G. Barnickel sei besonders für die Zurverfügungstellung des Konformations - Energie - Rechenprogrammes sowie seiner Hilfe dabei gedankt.

Allen Mitarbeitern des Institutes möchte ich hiermit danken, sie trugen zum Gelingen dieser Arbeit wesentlich bei.

Besonders innigst danke ich aber meiner Frau, Ursula v. Maltzan für ihre hilfreiche und herzliche Unterstützung.

LEBENS LAUF

Am 31. August 1944 wurde ich, Bernd Freiherr von Maltzan, als Sohn des Landwirtes Bernd Wilhelm Freiherr von Maltzan und seiner Ehefrau Rosemarie, geborene Schilling, auf Schloß Grubenhagen / Kreis Waren geboren.

Bis 1962 besuchte ich die Oberschule Wissenschaftlichen Zweiges (Walther-Rathenau-Schule) in Berlin-Grünwald, danach das Naturwissenschaftliche Gymnasium in Büsum, wo ich 1964 das Abitur ablegte.

Im Sommersemester 1964 begann ich an der Universität Tübingen mit dem Studium der Biochemie, wechselte auf das Fach Chemie, legte die Vordiplomprüfung im Oktober 1967 ab, und setzte meine Ausbildung an der Freien Universität in Berlin fort.

Von 1972 bis 1974 führte ich am Institut für Organische Chemie bei Professor D. Wöhrle meine Diplomarbeit durch. An diesem Institut war ich als Assistent und wissenschaftlicher Mitarbeiter von 1974 bis 1979 tätig.

